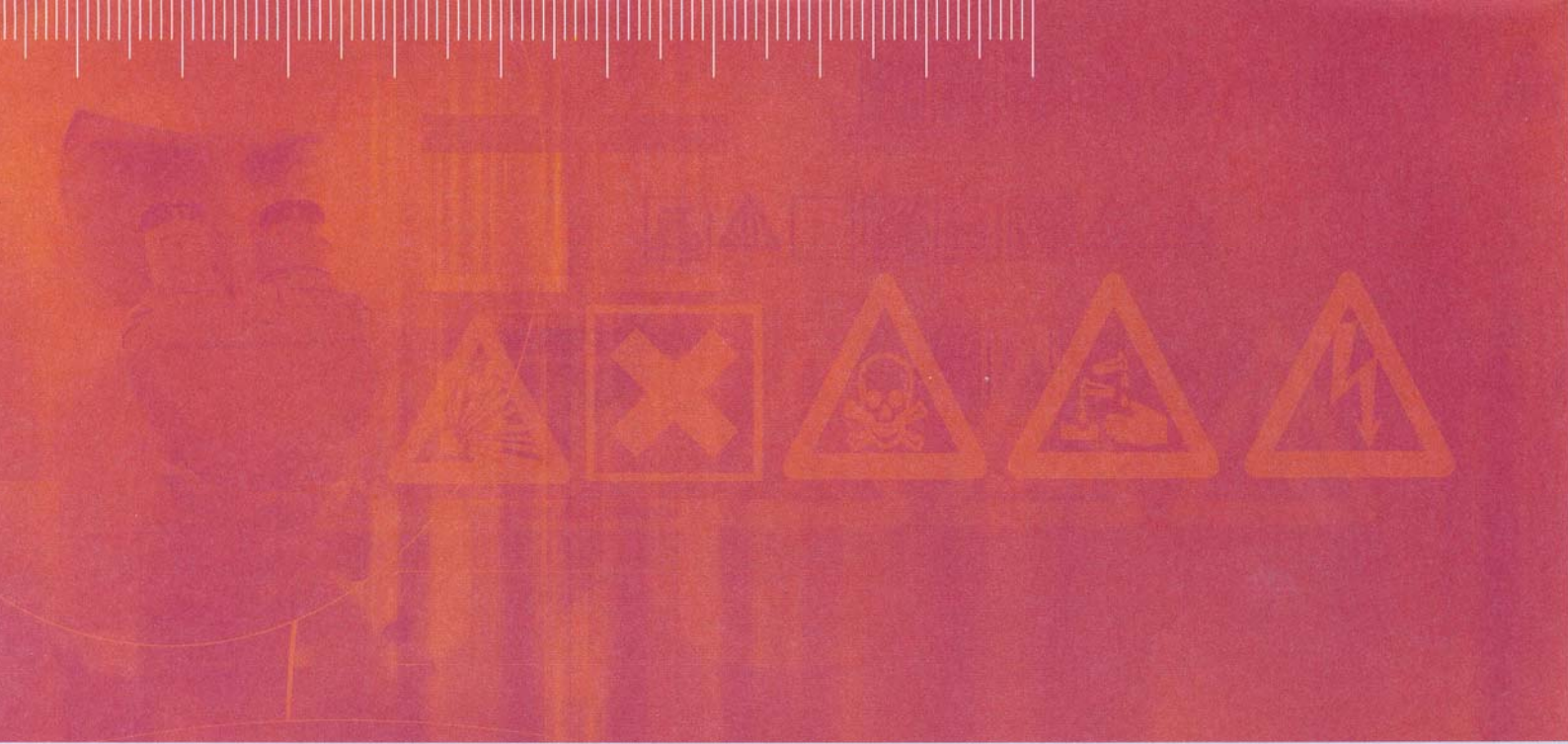




RAPPORT D'ÉTUDE

10/08/2011

N° INERIS-DRC-11-118157-06170A

**Reconstitution d'une spéciation des éléments
totaux en minéraux dans les déchets en vue de
la détermination d'un potentiel de danger dans
un objectif de classement SEVESO**

Principes et mode d'emploi de l'outil de calcul

INERIS

maîtriser le risque
pour un développement durable

Reconstitution d'une spéciation des éléments totaux en minéraux dans les déchets en vue de la détermination d'un potentiel de danger dans un objectif de classement SEVESO

Principes et mode d'emploi de l'outil de calcul

Rapport réalisé pour le Ministère de l'Environnement, du Développement Durable, des Transports et du Logement

Liste des personnes ayant participé à l'étude :

Flore REBISCHUNG, Pierre HENNEBERT, Jean-Marie PADOX, Cyrille DECHANCE, Islem MALKI

PRÉAMBULE

Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Flore REBISCHUNG	Rodolphe GAUCHER	Martine RAMEL
Qualité	Ingénieur de l'Unité Comportement des contaminants dans les Sols et les Matériaux	Responsable de l'Unité Technologies et Procédés Propres et Durables	Responsable du Pôle Risques et technologies durables
Visa			

TABLE DES MATIÈRES

RESUME	6
1. CONTEXTE	7
2. QUE FAIT L'OUTIL DE SPECIATION ?	11
2.1 Principe général de l'outil de spéciation	11
2.2 Données d'entrée et données de sortie.....	12
2.3 Un déchet, une infinité de spéciations.....	12
2.4 Règles de hiérarchisation des minéraux	14
2.4.1 Approche T	16
2.4.2 Approche N.....	17
2.4.3 Exemple.....	18
2.4.4 Contre-exemple : limites de la hiérarchisation	18
2.5 La base de données minéralogiques	21
2.6 L'outil de présélection et la sélection qui s'en suit.....	22
2.7 Calcul de spéciation	23
2.8 Exemple	24
3. MODE D'EMPLOI DE L'OUTIL	31
3.1 Introduction	31
3.2 Page d'accueil.....	32
3.3 Saisie des informations relatives au déchet	33
3.4 Sélection des minéraux.....	35
3.5 Spéciation	38
3.6 Résultats	40
3.7 Modification de la base de données	41
3.8 Quelques conseils d'utilisation	41
4. ANNEXES.....	43

RESUME

Dans le cadre de la Directive n°96/82/CE modifiée, plus couramment désignée sous le nom de « Directive SEVESO II », les installations de transit / tri / regroupement ou traitement de déchets sont tenues d'évaluer le caractère dangereux de leurs déchets, notamment du point de vue des catégories de danger suivantes :

- caractère toxique ou très toxique en cas d'ingestion, par contact avec la peau ou par inhalation,
- caractère toxique ou très toxique pour l'environnement.

Dans ce but, l'INERIS a mis au point un protocole analytique de caractérisation des déchets (rapport INERIS-DRC-11-115732-08701A), ainsi qu'un outil de spéciation permettant de reconstituer un cortège minéralogique dans une logique pénalisante à partir des teneurs en éléments métalliques totaux dans le déchet étudié et sur la base des données sur les substances définies par le règlement n°1272/2008 dit « règlement CLP ».

Cet outil de spéciation fait l'objet de ce rapport, dans lequel sont détaillées :

- d'une part les règles théoriques de calcul et de fonctionnement de l'outil (partie 2 : Que fait l'outil de spéciation ?) ;
- d'autre part la présentation concrète et pratique de l'outil, ainsi qu'une aide à la prise en main (partie 3 : Mode d'emploi de l'outil).

1. CONTEXTE

Au regard de la réglementation française et européenne et de ses évolutions récentes, la connaissance de la composition des déchets apparaît aujourd'hui comme un enjeu majeur, et ce selon plusieurs approches aussi variées que la directive SEVESO II, ou que les critères H1 à H14 du Code de l'Environnement (annexe I de l'article R541-8) permettant d'établir le caractère dangereux d'un déchet.

La Directive n°96/82/CE modifiée, plus couramment désignée sous le nom de « Directive SEVESO II » concerne la maîtrise des dangers liés aux accidents majeurs impliquant des substances dangereuses. Elle s'applique à tout établissement où des substances dangereuses sont présentes ou produites dans des quantités supérieures ou égales à des seuils listés dans son annexe I.

Cette directive a été modifiée par la Directive n°2003/105/CE du 16 décembre 2003. Parmi les différentes modifications apportées figure l'introduction explicite des déchets dans le champ d'application de la Directive SEVESO II, les décharges de déchets restant toutefois exclues. Si les déchets ne sont pas assimilés à des substances ou des mélanges dangereux, il est désormais considéré qu'ils peuvent présenter des propriétés équivalentes en termes de potentiel d'accidents majeurs. Ils doivent à ce titre être pris en compte dans le calcul des quantités de substances et mélanges dangereux à considérer pour la détermination du classement SEVESO.

Dans cette optique, les différentes catégories de danger entrant en compte dans le classement des déchets sont les suivantes :

- caractère toxique ou très toxique en cas d'ingestion, par contact avec la peau ou par inhalation,
- caractère toxique ou très toxique pour l'environnement,
- caractère comburant, explosible ou inflammable,
- réaction violente au contact de l'eau,
- dégagement de gaz toxiques.

Parmi ces catégories de danger, seules les deux premières (toxicité et écotoxicité) peuvent être appréhendées pour un déchet à partir de la connaissance des substances le composant, et grâce à une approche de sommation (détaillée plus loin dans ce rapport). Les autres catégories de danger (dangers physiques) ne peuvent être approchées de cette façon, et doivent faire l'objet de tests spécifiques pour caractériser chaque déchet (point éclair...).

Dans le cadre de ses travaux d'appui au MEDDTL, l'INERIS a établi un protocole analytique de caractérisation des déchets permettant d'aboutir à un bilan de masse satisfaisant (entre 90 et 110 %). Ce protocole fait l'objet du rapport INERIS-DRC-11-115732-08701A.

Néanmoins, les analyses réalisées en laboratoire ne permettent pas de connaître la forme chimique des minéraux présents dans le déchet mais seulement les teneurs totales par élément. Les règles de classement pour les catégories de

danger T (toxicité) et N (écotoxicité), définies dans l'arrêté du 9 novembre 2004, reposant sur la connaissance en substances des déchets, il est apparu pertinent de reconstituer un cortège minéralogique à partir des informations disponibles.

Cette logique peut être transposée aux autres règles de caractérisation des déchets, telles que les critères H1 à H14 du Code de l'Environnement. Les critères H4 à H8 et H10 à H12 reposent en effet sur la connaissance en substances des déchets, et le même exercice de spéciation que celui décrit dans ce rapport pourrait être réalisé, sous réserve de modifier en conséquence les règles de hiérarchisation des substances appliquées.

Cet élargissement du champ d'utilisation de l'outil présenté dans ce rapport pourrait faire l'objet d'un travail ultérieur de l'INERIS. Le champ d'application de l'outil de calcul présenté ici dans sa version 1.0 est restreint au cadre de la Directive SEVESO détaillé plus haut.

L'outil de reconstitution d'un cortège minéralogique décrit ici, dit « outil de spéciation », a été développé sous Excel. Il s'agit d'une feuille de calcul prenant comme données d'entrée les résultats obtenus par le protocole d'analyse et fournissant en sortie une (ou plusieurs) spéciation(s) dans la mesure du possible la plus pénalisante¹ (selon l'objectif de classement poursuivi) des éléments métalliques totaux.

Le cortège minéralogique reconstitué par l'outil ne prétend pas être le cortège minéralogique réel au sein du déchet. Il s'agit bien d'une approche, dans la mesure du possible, la plus pénalisante qui soit, et qui a pour objectif de fournir une spéciation enveloppe en termes d'incidence sur la dangerosité du déchet.

L'ensemble de la démarche est représenté sur la Figure 1 ; la place qu'y occupe l'outil de spéciation est indiquée en rouge.

Les règles de classement de l'arrêté du 9 novembre 2004 sont présentées dans la partie 2.4.1 de ce rapport, et l'incidence de ces règles en termes de hiérarchisation des minéraux dans l'outil de spéciation (symbolisée par la flèche de rétroaction) est présentée dans la partie 2.4.2.

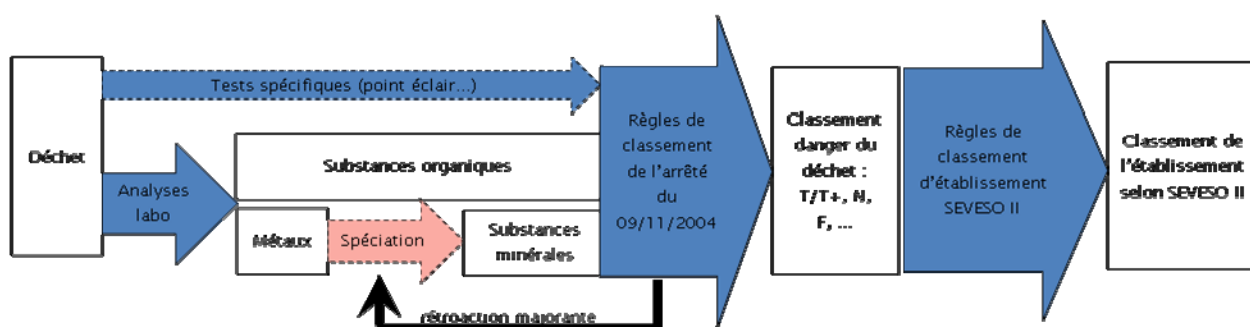


Figure 1 : schéma de la démarche de caractérisation des déchets dans un objectif de classement SEVESO d'un établissement

¹ Ce point est plus particulièrement développé dans la partie 2.3.

Le cas du classement d'un établissement par les substances nommément désignées de la Directive SEVESO II, dont la présence éventuelle dans le déchet est déterminée par le protocole d'analyse, n'est pas traité ici. Ces substances sont prises en compte dans le classement du déchet au titre de leurs éventuels dangers T et N, de la même façon que les autres substances.

La détermination de la spéciation repose par défaut dans l'outil sur les données contenues dans le règlement CE n°1272/2008 du Parlement européen et du Conseil, dit règlement CLP, relatives aux substances et aux informations qui leur sont associées (phrases de risques, limites de concentrations spécifiques). Il incombe à l'utilisateur, à qui appartient la responsabilité du classement du déchet, en fonction de sa connaissance de la composition du déchet, des informations complémentaires dont il dispose sur les dangers des substances (CE₅₀...) contenues ou non dans le règlement CLP, de compléter les données de l'outil et d'affiner la spéciation proposée en écartant/ajoutant des substances afin d'approcher au mieux la spéciation et la dangerosité de son déchet.

2. QUE FAIT L'OUTIL DE SPECIATION ?

Principes théoriques et hypothèses de calcul

2.1 PRINCIPE GENERAL DE L'OUTIL DE SPECIATION

Le principe général de l'outil de spéciation repose sur une démarche en trois étapes :

- entrée des données relatives au déchet (issues des résultats du protocole d'analyse),
- à partir de ces informations, sélection des minéraux pertinents dans la base de données,
- calcul de la spéciation dans la mesure du possible la plus pénalisante en termes de dangers (T, N), compte-tenu des choix effectués à l'étape précédente.

En pratique, certaines de ces étapes sont automatisées, tandis que d'autres incombent à l'utilisateur :

- l'entrée des données doit être réalisée par l'utilisateur ; elle doit respecter le format indiqué (voir également la partie 2.2) ;
- la sélection des minéraux pertinents est semi-automatisée. Il existe une fonction de « présélection » réalisant les points suivants :
 - o les minéraux dont la présence est impossible compte-tenu des informations relatives au déchet sont éliminés (par exemple, s'il est indiqué que le déchet ne contient pas de béryllium, tous les minéraux contenant du béryllium, à savoir : BeS, Be(OH)₂, BeO, Be, BeMo₄ et BeSeO₄·4H₂O sont automatiquement enlevés de la liste de sélection) ;
 - o un certain nombre de minéraux dont la présence apparaît comme peu probable dans le déchet, notamment au regard des informations de pH et de pE¹ sont mis en avant via un code couleur (détails dans la partie 2.6). A la différence des précédents, par défaut, et sans action complémentaire de la part de l'utilisateur, ces minéraux sont maintenus dans la liste de sélection.

A l'issue de la présélection, l'utilisateur doit accomplir un travail personnel de sélection et balayer l'ensemble des minéraux de la base de données, pour faire le choix, au cas par cas, de maintenir ou d'éliminer un minéral dont la présence lui semblerait respectivement probable ou impossible dans le déchet qu'il étudie ;

- la spéciation ne nécessite aucune intervention de l'utilisateur ; les calculs sont automatisés, et reposent sur les choix effectués précédemment.

¹ pE = Eh / 0,059, où Eh est exprimé en Volts.

2.2 DONNEES D'ENTREE ET DONNEES DE SORTIE

Le format d'entrée des données est conditionné par le protocole d'analyse appliqué aux déchets. En particulier, les unités utilisées dépendent de la nature du déchet :

- les quantités d'éléments doivent être exprimées sur matière sèche (MS) pour les déchets solides,
- pour les déchets liquides, elles s'expriment sur matière brute (MB).

En conséquence, les données de sortie exprimées en pourcentage massique sont soumises à la même règle.

Deux types d'éléments sont indiqués dans la feuille d'entrée des données relatives au déchet :

- les éléments totaux (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr III, Cr VI, Cu, Fe, Hg, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, U, V, Zn) ;
- les anions (Br^- , Cl^- , CN^- libres, CN^- complexés, F^- , I^-).

Par défaut, lorsqu'un élément total n'est pas indiqué, il est considéré comme n'étant pas présent dans le déchet. *A contrario*, un anion pour lequel aucune valeur ne serait indiquée est considéré comme étant en excès.

2.3 UN DECHET, UNE INFINITE DE SPECIATIONS

Comme annoncé précédemment, l'objectif de cet outil est de fournir un cortège minéralogique dans la mesure du possible le plus pénalisant du point de vue de la dangerosité du déchet résultante. Cette approche majorante n'est pas absolue, et dépend des règles de classement des déchets appliquées aux résultats de la spéciation.

Comme indiqué dans la partie 1, deux catégories de dangers, possédant chacune leurs propres règles de classement, sont prises en compte pour le classement SEVESO¹ :

- caractère toxique ou très toxique en cas d'ingestion, par contact avec la peau ou par inhalation (T+ et T), correspondant aux phrases de risques R26, R27, R28, R26/27, R26/28, R27/28, R26/27/28, R39/26, R39/27, R39/28, R39/26/27, R39/26/28, R39/27/28, R39/26/27/28, R23, R24, R25, R23/24, R23/25, R24/25, R23/24/25, R39/23, R39/24, R39/25, R39/23/24, R39/23/25, R39/24/25, R39/23/24/25, R48/23, R48/24, R48/25, R48/23/24, R48/23/25, R48/24/25, ou R48/23/24/25 ;
- caractère toxique ou très toxique pour l'environnement (N), correspondant aux phrases de risques R50-53, R51-53 ou R50.

Selon la catégorie de danger étudiée, la spéciation calculée par l'outil pourra être différente. **Dans le cadre de ce classement, la réglementation demande de réaliser cette évaluation pour chacune des deux catégories de danger.** Deux spéciations doivent donc être réalisées pour chaque déchet.

¹ Pour le classement d'un établissement, les classements selon les dangers pour la santé humaine et ceux pour l'environnement sont réalisés indépendamment.

Considérons par exemple un élément X possédant dans la base de données minéralogique deux formes minérales associées : X_1 et X_2 . Supposons que X_1 soit très toxique, et que X_2 soit toxique pour l'environnement. Dans le cadre de l'étude du caractère toxique du déchet, le minéral X_1 sera favorisé par l'outil de spéciation, tandis que pour l'étude du caractère dangereux pour l'environnement du déchet, le minéral X_2 sera favorisé. Les résultats en termes de spéciation pourraient alors être les suivants :

	Catégorie de danger T	Catégorie de danger N
Substances dans le déchet	X_1 x %	X_1 0 %
	X_2 0 %	X_2 y %

Par défaut dans l'outil, les informations relatives aux phrases de risques associées aux substances considérées sont exclusivement issues du règlement CLP¹. Les éventuelles limites de concentration spécifiques mentionnées dans ce règlement sont également prises en compte, et prévalent sur les autres règles de classement.

Pour la catégorie de danger N, la dangerosité d'une substance dans un mélange (qui se traduit par le seuil de concentration de la substance dans le mélange à partir duquel le déchet est classé N R50-53, N R51-53 ou N R50) est fonction de la CE_{50} de la substance.

Aucune valeur de CE_{50} n'est renseignée par défaut dans l'outil de spéciation. En effet, ces paramètres varient selon le contexte et l'étude, et le choix d'une valeur particulière relève de la responsabilité de l'exploitant cherchant à évaluer le classement d'un établissement.

L'utilisateur doit alors renseigner dans l'outil les valeurs de CE_{50} dont il aurait connaissance pour les substances pertinentes compte-tenu de la composition de son déchet.

Le choix de ces valeurs de CE_{50} aura une double influence sur le classement résultant :

- dans la hiérarchisation des minéraux : selon les valeurs indiquées, l'ordre des minéraux sera modifié, car les seuils de classement seront différents de ceux établis en l'absence de valeurs de CE_{50} ;
- dans le classement du déchet (étape postérieure à la spéciation) : les seuils de classement auront été réévalués².

Par ailleurs, la possibilité est laissée à l'utilisateur de modifier les caractéristiques des substances mentionnées par défaut dans la base de données de l'outil, de les supprimer, ou d'en ajouter de nouvelles, selon les informations dont il dispose, en particulier relatives au déchet qu'il étudie.

¹ Règlement (CE) No 1272/2008 du parlement européen et du conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant le règlement (CE) no 1907/2006

² La prise en compte des valeurs de CE_{50} ne permet pas d'augmenter les seuils de classement des substances : les substances sont considérées comme étant systématiquement au moins aussi dangereuses qu'en l'absence de valeurs de CE_{50} .

Ainsi, selon les choix effectués (catégorie de danger étudiée, prise en compte ou non des CE₅₀, et valeurs de CE₅₀ retenues le cas échéant, substances éventuellement ajoutées par l'utilisateur à la base de données et leurs propriétés associées), ainsi que la sélection réalisée à l'étape précédente, les minéraux favorisés par l'outil seront différents. Il existe donc une infinité de spéciations possibles.

La partie 2.4.1 détaille les règles de classement du déchet à partir des substances le composant (règles T et N). La partie 2.4.2 explique ensuite comment, à partir de ces règles, sont favorisés les différents minéraux en fonction de leurs caractéristiques, afin de privilégier l'un ou l'autre selon la catégorie de danger étudiée par l'utilisateur.

2.4 REGLES DE HIERARCHISATION DES MINERAUX

Les règles exposées en annexe 1 permettent de classer un mélange à partir de la connaissance des substances le composant ; des critères ont été établis sur cette base afin de classer les minéraux par potentiel de danger décroissant.

Le principe général de classement est le suivant : pour les minéraux qui en possèdent, le seuil de classement du mélange (L, s'exprimant en pourcentage) permet d'évaluer le potentiel de danger de la substance : pour un même danger ou une même phrase de risques, plus L est faible, plus la substance est dangereuse.

Pour la catégorie de danger T comme N, plusieurs seuils L peuvent exister pour une même substance. Par exemple, une substance T+ R26 possède un seuil de classement d'un mélange T+ R26 à 7 %, et un seuil de classement d'un mélange T R23 à 1 %. Chacun des seuils existants intervient dans le classement, (voir également le détail des deux approches ci-dessous).

Les tableaux ci-dessous reprennent les valeurs de seuils des règles exposées précédemment, et introduisent les notations utilisées par la suite. En cas de présence de limites de concentration spécifiques (LCS) dans le règlement CLP, les valeurs retenues ne sont pas celles indiquées dans les tableaux ci-dessous, mais bien les LCS indiquées dans le règlement CLP.

Phrases de risque	L _{T+} (%)	L _T (%)
R 26, 27, et/ou 28	7	1
R 39 + 26, 27, et/ou 28	10	1
R 39 + 23, 24, et/ou 25		10
R 48 + 23, 24, et/ou 25		10
R 23, 24, et/ou 25		25

Phrases de risque	$L_{N\ 50-53}$ (%)	$L_{N\ 51-53}$ (%)	$L_{N\ 50}$ (%)
R 50-53	$25 \cdot 10^{-x}$	$2,5 \cdot 10^{-x}$	$25 \cdot 10^{-x}$
R 51-53		25	
R 50			$25 \cdot 10^{-x}$

avec $x = f(CE_{50})$: $x = 0$ si $0,1 < CE_{50} \leq 1$, ou en l'absence de CE_{50}

$x = 1$ si $0,01 < CE_{50} \leq 0,1$

$x = 2$ si $0,001 < CE_{50} \leq 0,01$...

Exemple : si une substance R 26 est présente à hauteur de 8 % dans un déchet, celui-ci sera classé T+ R26.

Par ailleurs, les substances de la base de données peuvent être classées dans différentes catégories :

- groupe 1 : les substances identifiées par des phrases de risques relatives aux dangers considérés, et auxquelles s'appliquent les règles de classement définies à la partie 2.4.1 ;
- groupe 2 : les substances identifiées dans le CLP, mais ne présentant pas de phrases de risques relatives aux dangers considérés ;
- groupe 3 : les substances absentes du CLP, pour lesquelles aucune information relative au potentiel de danger n'est disponible.

Le parti choisi a été de présenter les substances dans l'ordre dans lequel elles sont citées ci-dessus, les substances identifiées comme non dangereuses étant laissées avant celles absentes du CLP.

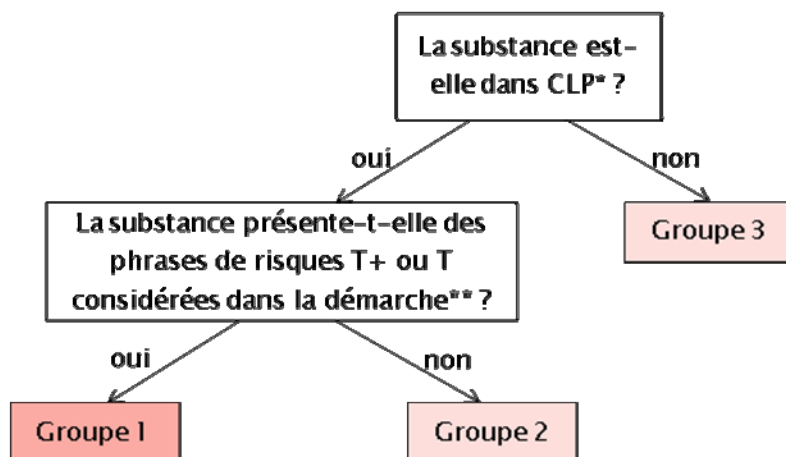
Concrètement, l'incidence de ce choix en termes de classement résultant est nulle, car aucune des substances des deuxième et troisième catégories ne peut participer au classement du déchet.

Il appartient l'utilisateur, pour les substances qu'il juge pertinentes au vu du déchet qu'il cherche à caractériser, de compléter la base de données avec les informations dont il a connaissance en les justifiant, afin de se rapprocher au mieux des dangers réels du déchet.

En modifiant les caractéristiques des substances dans la base de données, l'utilisateur est alors susceptible de faire passer un minéral d'une catégorie à l'autre.

2.4.1 APPROCHE T

L'approche présentée en introduction à la partie 2.4.2 est représentée sur le schéma ci-dessous, dans le cas où l'on étudie les dangers T.



* : ou bien assimilable à un groupe de substances défini dans le CLP (type « Hg and compounds »)

** : R26, R27, R28, R26/27, R26/28, R27/28, R26/27/28, R39/26, R39/27, R39/28, R39/26/27, R39/26/28, R39/27/28, R39/26/27/28, R23, R24, R25, R23/24, R23/25, R24/25, R23/24/25, R39/23, R39/24, R39/25, R39/23/24, R39/23/25, R39/24/25, R39/23/24/25, R48/23, R48/24, R48/25, R48/23/24, R48/23/25, R48/24/25, ou R48/23/24/25

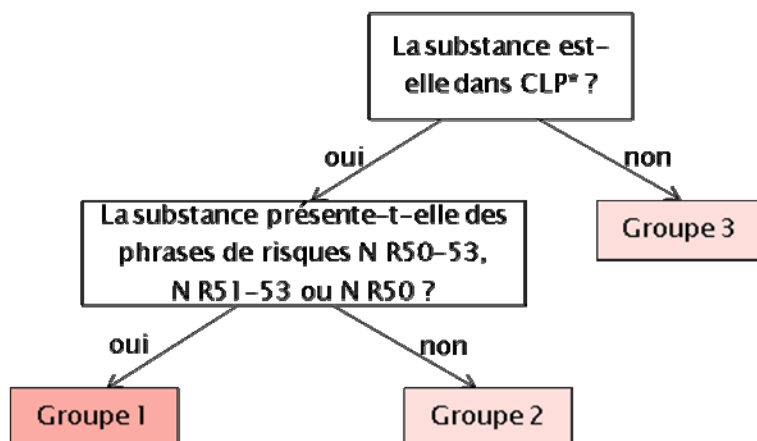
Parmi les 823 substances de la base de données, 409 font partie du groupe 3, et 179 font partie du groupe 2. Le groupe 1 réunit pour sa part 235 substances.

Parmi ces 235 substances du groupe 1, le tri se fait selon plusieurs critères :

- par seuil L_{T+} croissant (les substances ne possédant pas de seuils L_{T+} apparaissent en fin de tri) ;
- pour un même seuil L_{T+} , ou en l'absence de seuil L_{T+} , par seuil L_T croissant ;
- pour un même seuil L_{T+} et un même seuil L_T , par seuil L_{N50-53} croissant (les substances ne possédant pas de seuils L_{N50-53} apparaissent en fin de tri) ;
- pour des mêmes seuils L_{T+} , L_T et L_{N50-53} , par seuil L_{N51-53} croissant (les substances ne possédant pas de seuils L_{N51-53} apparaissent en fin de tri) ;
- pour des mêmes seuils L_{T+} , L_T , L_{N50-53} et L_{N51-53} , par seuil L_{N50} croissant (les substances ne possédant pas de seuils L_{N50} apparaissent en fin de tri) ;
- enfin, pour des mêmes seuils L_{T+} , L_T , L_{N50-53} , L_{N51-53} et L_{N50} , par éventuel rattachement de la substance à un groupe générique du CLP (les substances rattachées à un groupe apparaissent en fin de tri ; les autres sont triées sur leur code CAS).

2.4.2 APPROCHE N

L'approche présentée ici est le strict équivalent de la précédente, l'aspect écotoxique étant privilégié.



* : ou bien assimilable à un groupe de substances défini dans le CLP (type « Hg and compounds »)

Parmi les 823 substances de la base de données, 409 font partie du groupe 3, et 141 font partie du groupe 2. Le groupe 1 réunit pour sa part 273 substances.

Parmi ces 273 substances du groupe 1, le tri se fait selon plusieurs critères :

- par seuil L_{N50-53} croissant ;
- pour un même seuil L_{N50-53} ou en l'absence de seuil L_{N50-53} , par seuil L_{N51-53} croissant (les substances ne possédant pas de seuils L_{N51-53} apparaissent en fin de tri) ;
- pour un même seuil L_{N50-53} et un même seuil L_{N51-53} , par seuil L_{50} croissant (les substances ne possédant pas de seuils L_{50} apparaissent en fin de tri) ;
- pour des mêmes seuils L_{N50-53} , L_{N51-53} et L_{50} , par seuil L_{T+} croissant (les substances ne possédant pas de seuils L_{T+} apparaissent en fin de tri) ;
- pour des mêmes seuils L_{N50-53} , L_{N51-53} , L_{50} et L_{T+} par seuil L_T croissant (les substances ne possédant pas de seuils L_T apparaissent en fin de tri) ;
- enfin, pour des mêmes seuils L_{N50-53} , L_{N51-53} , L_{50} , L_{T+} et L_T , par éventuel rattachement de la substance à un groupe générique du CLP (les substances rattachées à un groupe apparaissent en fin de tri ; les autres sont triées sur leur code CAS).

2.4.3 EXEMPLE

Le tableau ci-dessous présente un exemple théorique de classement de 10 substances selon les deux approches évoquées précédemment (sans prise en compte de CE₅₀). Les quatre premières colonnes sont des hypothèses posées pour l'exemple. Les neuf suivantes sont l'application des préceptes expliqués précédemment, et en particulier, les ordres de classement finaux selon les deux approches apparaissent dans les deux dernières colonnes.

Substance	La substance est-elle rattachée à un groupe générique du CLP ?	Phrases de risque	CLS	Groupe selon T	Groupe selon N	L _T +	L _T	LN R50-53	LN R51-53	LN R50	Classement T	Classement N
A	Non	R26		1	2	7	1				2	5
B	Non	R39/26		1	2	10	1				4	7
C	Non	R50/53 R27		1	1	7	1	25	2,5	25	1	2
D	Non	R50/53	N ₅₀₋₅₃ :2,5 N ₅₁₋₅₃ :0,25	2	1			2,5	0,25	2,5	6	1
E	Oui	R28		1	2	7	1				3	6
F	Non	R50/53		2	1			25	2,5		7	3
G	Non	R51/53		2	1				25		8	4
H	Non	R48/23		1	2		10				5	8
I	Non			2	2						9	9
J	Absente du CLP			3	3						10	10

2.4.4 CONTRE-EXEMPLE : LIMITES DE LA HIERARCHISATION

Cette hiérarchisation des substances atteint ses limites lorsque, pour un même élément, il existe à la fois :

- une substance T+, N R50-53 ou N R51-53 (avec des seuils respectifs L_T+, L_{N50-53} ou L_{N51-53}), et
- respectivement une substance T, N₅₁₋₅₃ ou N₅₀ (avec des seuils respectifs L'_T, L'_{N51-53} ou L'_{N50}),

telles que : $L_{T+} < L'_T$, $L_{N50-53} < L'_{N51-53}$ ou $L_{N51-53} < L'_{N50}$.

D'après les seuils établis par les règles décrites ci-dessus, ce cas n'est possible qu'en cas de valeurs de LCS pour la seconde substance.

Dans la base de données par défaut de l'outil, ce cas de figure existe pour quatre éléments : As (catégorie de danger T), et Al, Ca et Mg (catégorie de danger N). Les minéraux correspondants sont reportés dans les tableaux ci-après.

Nom	Formule	CAS ou générique	Phrases de risques	LCS	LT+	LT
Arselonite	As ₂ O ₃	1327-53-3	Ca Rc. Cat. 1; R45 T+; R28 C; R34 N; R50/53		7	1
Realgar	As ₂ S ₃	As	T; R23/25 N; R50/53	T; R23/25: C ≥ 0,2 % Xn; R20/22: 0,1 % ≤ C < 0,2 %		0,2
Mn ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O	Mn ₃ (AsO ₄) ₂ ·8H ₂ O	As	T; R23/25 N; R50/53	T; R23/25: C ≥ 0,2 % Xn; R20/22: 0,1 % ≤ C < 0,2 %		0,2
Orpiment	As ₂ S ₃	As	T; R23/25 N; R50/53	T; R23/25: C ≥ 0,2 % Xn; R20/22: 0,1 % ≤ C < 0,2 %		0,2

Nom	Formule	CAS ou générique	Phrases de risques	LCS	LN50-53	LN51-53	LN50
Cryolite	Na ₃ AlF ₆	15096-52-3	T; R48/23/25 Xn; R20/22 N; R51/53			25	
AlSb	AlSb	Sb	Xn; R20/22 N; R51/53	Xn; R20/22: C ≥ 0,25 %		25	
Aluminium phosphide	AlP	20859-73-8	F; R15/29 T+; R28 R32 N; R50	N; R50: C ≥ 0,25 %			0,25

Nom	Formule	CAS ou générique	Phrases de risques	LCS	LN50-53	LN51-53	LN50
Calcium cyanide	Ca(CN) ₂	592-01-8	T+; R28 R32 N; R50/53		25	2,5	
Phosphoric acid, calcium nickel salt	CaH ₃ NiO ₄ P	17169-61-8	Ca Rc. Cat. 1; R49 T; R48/23 R42/43 N; R50/53		25	2,5	
CaCrO ₄	CaCrO ₄	13765-19-0	Ca Rc. Cat. 2; R45 Xn; R22 N; R50/53		25	2,5	
Tyuyamunite	Ca(UO ₂) ₂ (VO ₄) ₂	U	T+; R26/28 R33 N; R51/53			25	
Autunite	Ca(UO ₂) ₂ (PO ₄) ₂	U	T+; R26/28 R33 N; R51/53			25	
Ningyoite	CaU(PO ₄) ₂ ·2H ₂ O	U	T+; R26/28 R33 N; R51/53			25	
Calcium phosphide; tricalcium diphosphide	Ca ₃ P ₂	1305-99-3	F; R15/29 T+; R28 N; R50	N; R50: C ≥ 0,25 %			0,25
Calcium hypochlorite	CaCl ₂ O ₂	7778-54-3	O; R8 C; R34 Xn; R22 R31 N; R50	C ≥ 10 %: C; R34 3 % ≤ C < 10 %: Xi; R37/38-41 0,5 % ≤ C < 3 %: Xi; R36 C ≥ 2,5 %: N; R50			2,5

Nom	Formule	CAS ou générique	Phrases de risques	LCS	LN50-53	LN51-53	LN50
MgSeO4:6H2O	MgSeO4:6H2O	Se	T; R23/25 R33 N; R50/53		25	2,5	
MgCrO4	MgCrO4	Cr VI	Ca Rc. Cat. 2; R49 R43 N; R50/53		25	2,5	
MgCr2O4	MgCr2O4	Cr VI	Ca Rc. Cat. 2; R49 R43 N; R50/53		25	2,5	
Saleeite	Mg(UO2)2(PO4)2	U	T+; R26/28 R33 N; R51/53			25	
Magnesium phosphide; trimagnesium diphosphide	Mg3P2	12057-74-8	F; R15/29 T+; R28 N; R50	N; R50: C ≥ 0,25 %			0,25

Pour ces éléments particuliers, la spéciation fournie par l'outil pourrait s'avérer ne pas être la plus pénalisante possible en termes de classement résultant.

Considérons par exemple un déchet contenant 0,05 mol/kg d'arsenic. Selon l'approche retenue dans l'outil, la forme la plus pénalisante de l'arsenic du point de vue T est l'arselonite (As₂O₃) de masse molaire 197,8 g/mol. Si tout l'arsenic est spécié sous forme d'arselonite, on obtient 0,025 mol/kg, soit 0,49 % d'arselonite dans le déchet. Comme 0,49 < 1, le déchet n'est pas classé par cette substance.

Si au contraire, le realgar (AsS, de masse molaire 181,9 g/mol) avait été privilégié pour spécier l'arsenic, la quantité finale obtenue aurait été de 0,05 mol/kg, soit 0,9 % dans le déchet. Avec cette approche, le déchet aurait été classé dangereux T R23, car 0,9 > 0,2.

Inversement, privilégier systématiquement le realgar en adaptant la hiérarchisation des substances n'est pas une solution, car si un autre déchet contient 0,8 mol/kg d'As, le cas de figure inverse se pose : en spéciant l'arsenic sous forme de realgar, le déchet est simplement classé T R23, avec 14,6 % de realgar, alors que si l'arselonite avait été privilégiée, le déchet aurait été classé T+ R26, avec 7,9 % d'arselonite.

On atteint ici une des limites de l'outil. Néanmoins, le problème devrait pouvoir être écarté dans la plupart des cas, à l'aide des connaissances chimiques que l'utilisateur a du déchet étudié. Dans l'exemple précédent, les conditions rédox du milieu permettent en effet d'éliminer l'une ou l'autre des phases.

En l'absence d'éléments permettant d'assurer que l'une ou l'autre des phases n'est pas présente dans le déchet, il est conseillé d'envisager les deux cas de figure, et de conserver le résultat le plus classant.

2.5 LA BASE DE DONNEES MINERALOGIQUES

La base de données minéralogiques est le cœur de l'outil : elle recense l'ensemble des caractéristiques des minéraux nécessaires à la réalisation des calculs.

Cette base de données a été constituée par l'INERIS, en regroupant des informations issues de sources diverses :

- règlement CLP ;
- base de données minéralogiques minteq.v4 issue du logiciel de modélisation géochimique PhreeqC ;
- portail des substances chimiques de l'INERIS.

Elle recense pour chaque minéral les informations suivantes :

- nom, formule et code CAS ;
- si le minéral est cité à l'annexe VI du règlement CLP, ou bien assimilable à un groupe de substances défini à cet endroit, cette information est reportée ; seuls les minéraux pour lesquels le lien avec le CLP a pu être établi pourront participer à l'évaluation du classement du déchet (voir également la partie 2.4.2) ;
- si le lien avec le CLP a pu être établi, les éventuelles phrases de risques et limites de concentration spécifiques (LCS) associées à la substance sont indiquées ; l'interprétation de ces phrases en termes de seuils de classement est présentée (voir également la partie 2.4.2) ;
- un champ libre où l'utilisateur peut choisir de renseigner les valeurs de CE₅₀ dont il aurait connaissance pour certaines des substances ; si une CE₅₀ est renseignée pour une substance disposant d'une LCS, conformément aux règles de classement, il ne sera pas tenu compte de la CE₅₀ entrée par l'utilisateur ;
- les rapports stœchiométriques et la masse molaire, nécessaires aux calculs de spéciation sont également présents ;
- enfin, des indications concernant la probabilité de présence estimée pour chaque minéral en fonction du pH, du pE, ou d'autres informations, sont indiquées ; ces indications jouent un rôle dans le résultat de la présélection (via le code couleur – voir également partie 2.6).

Cette base de données est constituée de 823 formes minérales. Parmi celles-ci, seules 414 sont issues du CLP, ou bien assimilables à une phrase générique du même règlement. Si elles ne peuvent pas participer au classement du déchet, les 409 autres substances ont néanmoins été maintenues dans la base, afin de présenter un choix plus large de minéraux pour l'utilisateur.

Cette base est amenée à être modifiée en fonction des évolutions du règlement CLP. Il est donc nécessaire, à chaque utilisation, de vérifier que l'outil utilisé possède bien les dernières informations mises à jour. La version 1.0 de l'outil faisant l'objet de ce rapport, et parue en août 2011 tient compte des modifications apportées au règlement CLP par les règlements CE n°790/2009 du 10 août 2009 et UE n° 286/2011 du 10 mars 2011. Le document excel a notamment été élaboré à partir du fichier mis en ligne (version publiée au premier semestre de l'année

2011) par l'ESIS (European chemical Substances Information System) sur le lien suivant :

<http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/index.php?PGM=cla>.

Enfin, il est rappelé que l'utilisateur a la possibilité de modifier les données présentes par défaut dans l'outil, et d'y ajouter de nouvelles substances.

2.6 L'OUTIL DE PRESELECTION ET LA SELECTION QUI S'EN SUIV

Comme indiqué dans la partie 2.1, la sélection des minéraux retenus se fait en deux étapes :

- utilisation de la fonction de présélection automatique ;
- contrôle des résultats, et prise de position de l'utilisateur par rapport aux résultats de la présélection.

L'objectif de la sélection est d'éliminer de la liste des minéraux (les 823 substances minérales de la base de données) ceux dont la présence dans le déchet est impossible ou peu probable.

Une première élimination « mathématique » est réalisée par l'outil de présélection : les minéraux dont la présence est impossible compte-tenu des informations relatives au déchet sont éliminés (par exemple, s'il est indiqué que le déchet ne contient pas de béryllium, tous les minéraux contenant du béryllium, à savoir : BeS, Be(OH)₂, BeO, Be, BeMo₄ et BeSeO₄·4H₂O sont automatiquement enlevés de la liste de sélection).

Ensuite, un certain nombre de minéraux dont la présence apparaît comme peu probable dans le déchet sont mis en avant via un code couleur :

- rouge : le pH du déchet permet de supposer que cette forme minérale en sera absente (concerne principalement les oxydes, hydroxydes et carbonates à pH faible) ;
- rose : le pE du déchet permet de supposer que cette forme minérale en sera absente (concerne principalement les sulfures à pE positif) ;
- orange : il s'agit d'un minéral rare, dont la présence sera peu probable.

A l'issue de la présélection, l'utilisateur doit accomplir un travail personnel de sélection et balayer l'ensemble des minéraux de la base de données, pour faire le choix, au cas par cas, de maintenir ou d'éliminer un minéral dont la présence lui semblerait respectivement probable ou impossible dans le déchet qu'il étudie. Le code couleur détaillé précédemment permet d'attirer son attention sur un certain nombre de minéraux, mais ne présume en aucun cas du choix qu'il doit faire. En effet, le code couleur de l'outil de présélection repose sur des exclusions génériques qui ne tiennent pas compte de la nature du déchet étudié. Cette étape de sélection manuelle requiert des connaissances en minéralogie ainsi que sur le déchet concerné.

Par défaut, et en l'absence d'action contraire menée par l'utilisateur, ces minéraux sont maintenus dans la liste de sélection. La spéciation qui en résulte privilégie alors potentiellement des minéraux plus dangereux que ceux qui existent réellement dans le déchet ; le résultat de la spéciation en termes de classement est donc majorant par rapport au résultat qui aurait été obtenu avec une intervention de l'utilisateur.

2.7 CALCUL DE SPECIATION

Le calcul de la spéciation repose sur l'affectation par moles des quantités analysées dans le déchet aux différents minéraux retenus, par ordre de dangerosité décroissante.

Certains éléments, dont la quantité n'est pas à renseigner dans les calculs, sont considérés comme étant présents « en excès » dans le déchet par rapport aux phases métalliques. Les calculs sont donc effectués en considérant que ces espèces ne sont pas limitantes. Il s'agit des éléments N, O, H, et C.

Certains éléments rares (Te, Ti, W et Zr) ne font pas partie des données d'entrée du système de calcul, mais sont néanmoins présents dans certaines phases minérales rares. L'outil les considère alors comme étant en excès dans les calculs ; si l'utilisateur cherche à évaluer la dangerosité d'un déchet contenant l'un de ces quatre éléments, il est alors recommandé de faire le calcul à la main pour évaluer la quantité du minéral correspondant présent dans le déchet.

Les anions (Br^- , Cl^- , CN^- , F^- et I^-) sont également considérés comme espèces « en excès » si l'utilisateur n'a renseigné aucune valeur pour ces espèces. Pour signifier que ces espèces sont totalement absentes du déchet, il suffit à l'utilisateur d'indiquer une valeur nulle dans la case correspondante, au niveau des renseignements relatifs à la composition du déchet.

Les calculs réalisés de façon itérative sont expliqués de façon théorique dans le tableau ci-dessous.

ETAPE 1					
Eléments	Hg	Pb	Cd	...	Teneur
Minéral 1	α_1	β_1	γ_1	...	
Minéral 2	α_2	β_2	γ_2	...	
...	...	...	...	...	
Déchet	α	β	γ		

Dans un premier temps, seuls sont connus les rapports stoechiométriques entre les éléments pour chacun des minéraux de la base de données (α_i , β_i , γ_i ... - sans unité) et la composition du déchet, en mol/kg (α , β , γ ...)

ETAPE 2					
Eléments	Hg	Pb	Cd	...	Teneur
Minéral 1	α_1	β_1	γ_1	...	x_1
Minéral 2	α_2	β_2	γ_2	...	
...	...	...	...	...	
Déchet	α'	β'	γ'		

On calcule la quantité maximale potentiellement présente du minéral 1 dans le déchet :

$$x_1 = \min(\alpha/\alpha_1; \beta/\beta_1; \gamma/\gamma_1 \dots)$$

On ajuste ensuite la composition « restante » du déchet : $\alpha' = \alpha - \alpha_1 * x_1$

$$\beta' = \beta - \beta_1 * x_1 \text{ etc}$$

ETAPE 3					
Eléments	Hg	Pb	Cd	...	Teneur
Minéral 1	α_1	β_1	γ_1	...	x_1
Minéral 2	α_2	β_2	γ_2	...	x_2
...	...	...	...	...	
Déchet	α''	β''	γ''		

On calcule la quantité maximale potentiellement présente du minéral 2 dans le déchet :

$$x_2 = \min(\alpha'/\alpha_2; \beta'/\beta_2; \gamma'/\gamma_2 \dots)$$

On ajuste ensuite la composition « restante » du déchet : $\alpha'' = \alpha' - \alpha_2 * x_2$

$$\beta'' = \beta' - \beta_2 * x_2 \text{ etc}$$

L'itération est ainsi poursuivie autant de fois que nécessaire.

A l'issue de la spéciation, il se peut que des éléments ou des anions n'aient pas été spéciés. Les coefficients α''' , β''' ... ont alors une valeur non-nulle ; cela signifie que la liste de minéraux sélectionnés était trop restreinte par rapport aux éléments présents dans le déchet. Il est alors nécessaire de revoir l'étape de sélection de façon moins restrictive, ou bien d'ajouter de nouveau minéraux associés à ces éléments dans la base de données.

2.8 EXEMPLE

On considère un déchet dont l'analyse a donné les résultats suivants :

Al	15.0	% massique sur MS	5.56	mol/kg
Ca	0.20	% massique sur MS	0.050	mol/kg
P	0.20	% massique sur MS	0.021	mol/kg
S	2.00	% massique sur MS	0.21	mol/kg
Si	0.20	% massique sur MS	0.071	mol/kg

Les deux catégories de danger (T et N) sont étudiées dans cet exemple, sur la base de la classification existante. Aucune valeur de CE_{50} n'a été prise en compte.

Que l'on s'intéresse aux dangers pour la santé humaine ou aux dangers pour l'environnement, les résultats de spéciation sont identiques. Néanmoins, on peut observer que la hiérarchisation des minéraux de la base de données potentiellement présents dans le déchet compte-tenu de sa composition varie selon les catégories de dangers étudiées.

Cet ordre est indiqué dans les deux premières colonnes « Hiérarchisation » du tableau de la page suivante : les chiffres indiqués représentent le classement sur 823 de chacun des minéraux retenus.

Résultat de spéciation sur un exemple simple

Catégorie de danger N			
Hiérarchisation	Substance	Formule	% massique
23	Calcium cyanide	Ca(CN)2	0,46
27	Hydrogen cyanide; hydrocyanic acid	HCN	0
147	Malachite green hydrochloride	C23H25ClN2	0
253	Calcium phosphide; tricalcium diphosphide	Ca3P2	0
254	Aluminium phosphide	AlP	0,37
255	Calcium hypochlorite	CaCl2O2	0
256	White phosphorus	P4	0
259	Disulphur dichloride; sulfur monochloride	Cl2S2	4,21
262	Sulphur dichloride	Cl2S	0
264	Diphosphorus pentasulphide; phosphorus pentasulphide	PS5	0
265	Tetraphosphorus trisulphide; phosphorus sesquisulphid	P4S3	0
266	Calcium polysulphides	CaS2	0
267	Sulphur tetrachloride	Cl4S	0
268	Calcium sulphide	CaS	0
273	Ammonium polysulphides	(NH4)2S2	0
274	Phosphoryl trichloride	Cl3OP	0
275	Phosphorus pentachloride	Cl5P	0
282	Phosphorus trichloride	Cl3P	0
298	Ammonium bifluoride; ammonium hydrogen difluoride	NH4.HF2	0
303	Alkali fluorosilicates(NH4)	(NH4)2SiF6	1,27
320	Ammonium fluoride	NH4F	0
326	Hydrochloric acid ... %	HCl	0
327	Titanium(4+) oxalate	TiC2O8	0
329	Trichlorosilane	HCl3Si	0

Catégorie de danger T			
Hiérarchisation	Substance	Formule	% massique
15	Calcium cyanide	Ca(CN)2	0,46
19	Hydrogen cyanide; hydrocyanic acid	HCN	0
78	Calcium phosphide; tricalcium diphosphide	Ca3P2	0
79	Aluminium phosphide	AlP	0,37
80	White phosphorus	P4	0
81	Phosphoryl trichloride	Cl3OP	0
82	Phosphorus pentachloride	Cl5P	0
89	Phosphorus trichloride	Cl3P	0
192	Ammonium bifluoride; ammonium hydrogen difluoride	NH4.HF2	0
197	Alkali fluorosilicates(NH4)	(NH4)2SiF6	1,27
227	Disulphur dichloride; sulfur monochloride	Cl2S2	4,21
231	Ammonium fluoride	NH4F	0
258	Malachite green hydrochloride	C23H25ClN2	0
312	Calcium hypochlorite	CaCl2O2	0
313	Sulphur dichloride	Cl2S	0
315	Diphosphorus pentasulphide; phosphorus pentasulphide	PS5	0
316	Tetraphosphorus trisulphide; phosphorus sesquisulphid	P4S3	0
317	Calcium polysulphides	CaS2	0
318	Sulphur tetrachloride	Cl4S	0
319	Calcium sulphide	CaS	0
324	Ammonium polysulphides	(NH4)2S2	0
326	Hydrochloric acid ... %	HCl	0
327	Titanium(4+) oxalate	TiC2O8	0
329	Trichlorosilane	HCl3Si	0

Catégorie de danger N			
Hiérarchisation	Substance	Formule	% massique
330	Silicon tetrachloride	Cl ₄ Si	0
332	Calcium chloride	CaCl ₂	0
333	Phosphonic acid; phosphorous acid	H ₃ PO ₃	0
337	Ammonium chloride	NH ₄ Cl	0
352	Phosphorus pentoxide	O ₅ P ₂	0
359	Calcium cyanamide	CCaN ₂	0
363	Fluorosilicic acid ... %	H ₂ SiF ₆	0
366	Hydroxyphosphonoacetic acid	C ₂ H ₅ O ₆ P	0
367	Thiocyanic acid	CHNS	0
370	Sulphamidic acid; sulphamic acid; sulfamic acid	H ₃ NO ₃ S	0
375	Aluminium powder (pyrophoric)	Al	14,81
381	Calcium	Ca	0
382	Aluminium chloride, anhydrous	AlCl ₃	0
383	Calcium carbide	CaC ₂	0
384	Titanium tetrachloride	Cl ₄ Ti	0
386	Perchloric acid ... %	ClHO ₄	0
392	Phosphoric acid ... %, orthophosphoric acid ... %	H ₃ O ₄ P	0
393	Sulphuric acid ... %	H ₂ SO ₄	0
396	Sulfur	S	0
397	Thionyl dichloride; thionyl chloride	Cl ₂ OS	0
399	Red phosphorus	H ₃ P	0
401	Diammonium peroxodisulphate; ammonium persulphate	H ₈ N ₂ O ₈ S ₂	0
405	Fluorosulphonic acid	FHO ₃ S	0
407	Calcium hydride	CaH ₂	0
408	Chlorosulphonic acid	ClHO ₃ S	0
409	Ammonium perchlorate	ClH ₄ NO ₄	0
410	Sulphuryl chloride	Cl ₂ O ₂ S	0
510	Superphosphates	PO ₄	0
528	Calcium sulfate	CaSO ₄	0
529	Silice gel	SiO ₂	0
530	Silicon dioxide	SiO ₂	0

Catégorie de danger T			
Hiérarchisation	Substance	Formule	% massique
330	Silicon tetrachloride	Cl ₄ Si	0
332	Calcium chloride	CaCl ₂	0
333	Phosphonic acid; phosphorous acid	H ₃ PO ₃	0
337	Ammonium chloride	NH ₄ Cl	0
352	Phosphorus pentoxide	O ₅ P ₂	0
359	Calcium cyanamide	CCaN ₂	0
363	Fluorosilicic acid ... %	H ₂ SiF ₆	0
366	Hydroxyphosphonoacetic acid	C ₂ H ₅ O ₆ P	0
367	Thiocyanic acid	CHNS	0
370	Sulphamidic acid; sulphamic acid; sulfamic acid	H ₃ NO ₃ S	0
375	Aluminium powder (pyrophoric)	Al	14,81
381	Calcium	Ca	0
382	Aluminium chloride, anhydrous	AlCl ₃	0
383	Calcium carbide	CaC ₂	0
384	Titanium tetrachloride	Cl ₄ Ti	0
386	Perchloric acid ... %	ClHO ₄	0
392	Phosphoric acid ... %, orthophosphoric acid ... %	H ₃ O ₄ P	0
393	Sulphuric acid ... %	H ₂ SO ₄	0
396	Sulfur	S	0
397	Thionyl dichloride; thionyl chloride	Cl ₂ OS	0
399	Red phosphorus	H ₃ P	0
401	Diammonium peroxodisulphate; ammonium persulphate	H ₈ N ₂ O ₈ S ₂	0
405	Fluorosulphonic acid	FHO ₃ S	0
407	Calcium hydride	CaH ₂	0
408	Chlorosulphonic acid	ClHO ₃ S	0
409	Ammonium perchlorate	ClH ₄ NO ₄	0
410	Sulphuryl chloride	Cl ₂ O ₂ S	0
510	Superphosphates	PO ₄	0
528	Calcium sulfate	CaSO ₄	0
529	Silice gel	SiO ₂	0
530	Silicon dioxide	SiO ₂	0

Catégorie de danger N			
Hiérarchisation	Substance	Formule	% massique
531	Silicic acid, calcium salt	Ca ₂ SiO ₄	0
532	Silice amorphe	SiO ₂	0
574	Fluorite	CaF ₂	0
575	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	0
576	Diaspore	AlOOH	0
577	Gibbsite	Al(OH) ₃	0
578	Kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	0
580	Lime	CaO	0
581	Portlandite	Ca(OH) ₂	0
582	Gypsum	CaSO ₄ ·2H ₂ O	0
583	CaHPO ₄ ·2H ₂ O	CaHPO ₄ ·2H ₂ O	0
584	Ca ₄ H(PO ₄) ₃ ·3H ₂ O	Ca ₄ H(PO ₄) ₃ ·3H ₂ O	0
585	Hydroxylapatite	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	0
587	Aragonite	CaCO ₃	0
588	Calcite	CaCO ₃	0
591	Ca ₃ (PO ₄) ₂ (beta)	Ca ₃ (PO ₄) ₂	0
592	CaHPO ₄	CaHPO ₄	0
626	Cristobalite	SiO ₂	0
627	Chalcedony	SiO ₂	0
629	Quartz	SiO ₂	0
812	Al ₄ (OH) ₁₀ SO ₄	Al ₄ (OH) ₁₀ SO ₄	0
813	AlOHSO ₄	AlOHSO ₄	0

Catégorie de danger T			
Hiérarchisation	Substance	Formule	% massique
531	Silicic acid, calcium salt	Ca ₂ SiO ₄	0
532	Silice amorphe	SiO ₂	0
574	Fluorite	CaF ₂	0
575	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	0
576	Diaspore	AlOOH	0
577	Gibbsite	Al(OH) ₃	0
578	Kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	0
580	Lime	CaO	0
581	Portlandite	Ca(OH) ₂	0
582	Gypsum	CaSO ₄ ·2H ₂ O	0
583	CaHPO ₄ ·2H ₂ O	CaHPO ₄ ·2H ₂ O	0
584	Ca ₄ H(PO ₄) ₃ ·3H ₂ O	Ca ₄ H(PO ₄) ₃ ·3H ₂ O	0
585	Hydroxylapatite	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	0
587	Aragonite	CaCO ₃	0
588	Calcite	CaCO ₃	0
591	Ca ₃ (PO ₄) ₂ (beta)	Ca ₃ (PO ₄) ₂	0
592	CaHPO ₄	CaHPO ₄	0
626	Cristobalite	SiO ₂	0
627	Chalcedony	SiO ₂	0
629	Quartz	SiO ₂	0
812	Al ₄ (OH) ₁₀ SO ₄	Al ₄ (OH) ₁₀ SO ₄	0
813	AlOHSO ₄	AlOHSO ₄	0

Ainsi, la spéciation la plus majorante proposée par l'outil, et ce quelle que soit la catégorie de danger étudiée, est la suivante :

Synthèse de la spéciation sur un exemple simple

Nom	Formule	% massique	Phrases de risques
Calcium cyanide	Ca(CN) ₂	0,46	T+; R28 R32 N; R50/53
Aluminium phosphide	AlP	0,37	F; R15/29 T+; R28 R32 N; R50
Disulphur dichloride; sulfur monochloride	Cl ₂ S ₂	4,21	R14 T; R25 Xn; R20 R29 C; R35 N; R50
Alkali fluorosilicates(NH ₄)	(NH ₄) ₂ SiF ₆	1,27	T; R23/24/25
Aluminium powder (pyrophoric)	Al	14,81	F; R15 R17

Cependant, pour obtenir un résultat plus fin, et sous réserve d'être en mesure de valider ses choix, l'utilisateur peut éliminer, à l'étape de sélection, un certain nombre de minéraux de la liste, de sorte à privilégier certaines phases minérales, en fonction de sa connaissance du déchet.

Dans notre cas précis, et compte-tenu de la composition du déchet, s'apparentant à une boue d'hydroxyde d'aluminium, s'il dispose d'informations indiquant que le calcium et l'aluminium seront respectivement plutôt sous la forme de Ca(OH)₂ et Al(OH)₃ plutôt que Ca(CN)₂ et Al, l'utilisateur peut envisager de désélectionner tous les minéraux contenant du calcium et de l'aluminium situés avant Ca(OH)₂ et Al(OH)₃ dans la liste de minéraux. Les résultats de la spéciation sont alors ceux présentés dans le tableau présenté page suivante.

Second résultat de spéciation sur un même exemple

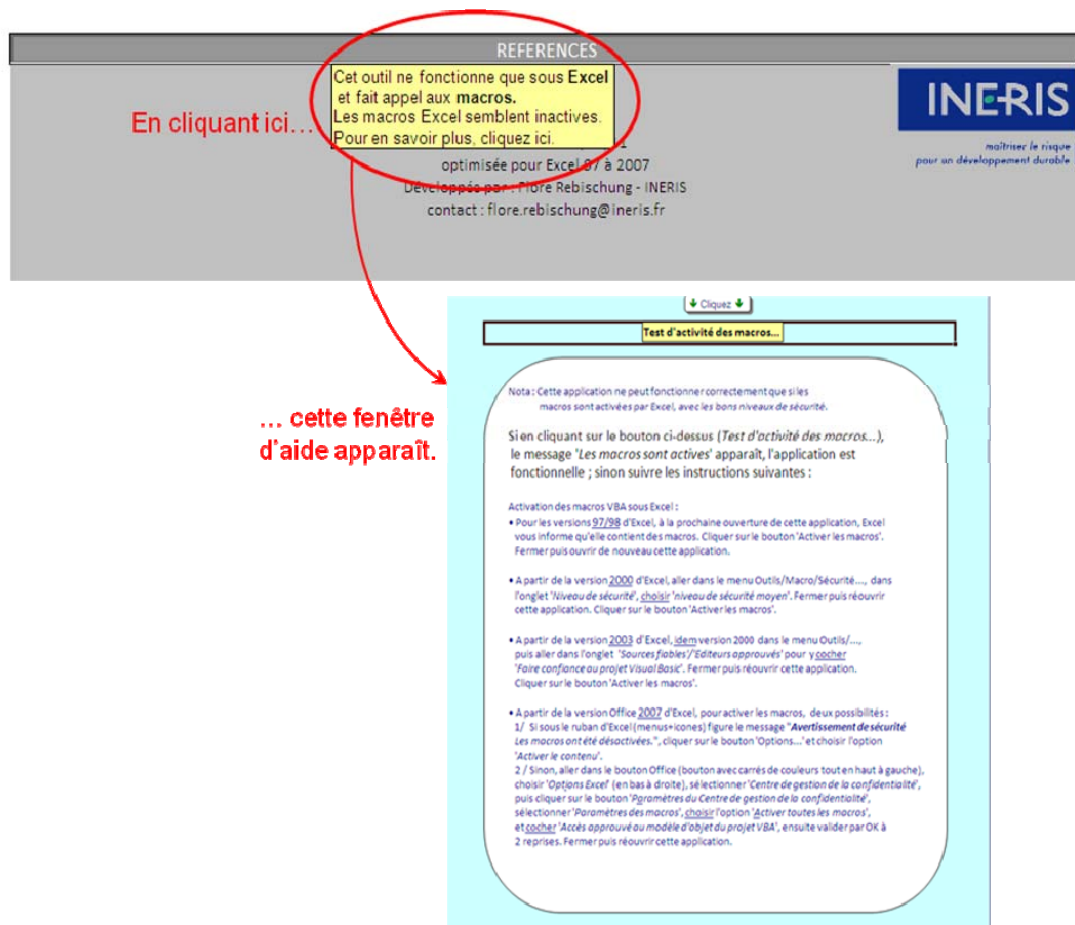
Nom	Formule	% massique	Phrases de risques
White phosphorus	P ₄	0,20	F; R17 T+; R26/28 C; R35 N; R50
Disulphur dichloride; sulfur monochloride	Cl ₂ S ₂	4,21	R14 T; R25 Xn; R20 R29 C; R35 N; R50
Alkali fluorosilicates(NH ₄)	(NH ₄) ₂ SiF ₆	1,27	T; R23/24/25
Gibbsite	Al(OH) ₃	43,34	
Portlandite	Ca(OH) ₂	0,37	

3. MODE D'EMPLOI DE L'OUTIL

3.1 INTRODUCTION

Cet outil est conçu pour fonctionner sous Excel. Il fait en effet appel à de nombreuses macros, dont l'exécution serait impossible dans d'autres logiciels de gestion de tableurs (type OpenOffice). Il a été développé de sorte à être compatible pour toutes les versions d'Excel allant de 1997 à 2007.

A l'ouverture, si les macros sont désactivées par défaut, un bouton apparaît et redirige l'utilisateur vers une fenêtre indiquant la démarche à suivre selon la version d'Excel utilisée afin d'autoriser l'exécution des macros.



3.2 PAGE D'ACCUEIL

A l'ouverture de l'outil, la page d'accueil apparaît. Elle indique notamment la version de l'outil utilisée, et rappelle succinctement le contexte et les différentes étapes clés dans l'utilisation de l'outil. Différents boutons permettent d'accéder directement aux feuilles de calcul impliquées dans ces différentes étapes.

REFERENCES
Version de l'outil Version 0.1 du 05/07/11 optimisée pour Excel 97 à 2007 Développée par : Flore Rebischung - INERIS contact : flore.rebischung@ineris.fr INERIS maîtriser le risque pour un développement durable
CONTEXTE
Cet outil a été développé dans le but de déterminer un cortège minéralogique possible dans un déchet, à partir des éléments totaux le composant. A l'heure actuelle, cette démarche ne peut être appliquée qu'en vue du classement d'une installation de transit / tri / regroupement ou de traitement de déchets selon la Directive SEVESO II, reposant sur la connaissance des propriétés de danger des déchets de cette installation, elle-même étant déterminée à partir des phrases de risques des substances composant ces déchets. Des développements à venir pourraient élargir cette démarche aux critères de dangerosité des déchets H1 à H14 du Code de l'Environnement. D'une façon générale, la solution la plus pénalisante en termes de dangerosité (au sens des règles applicables aux substances et mélanges) a systématiquement été recherchée. Les résultats ne sont donc pas supposés refléter la réalité de la composition du déchet, mais présenter, dans la mesure du possible, la situation la plus pénalisante en termes de composition, compte-tenu des informations disponibles sur le déchet et des données réglementaires relatives aux substances contenues dans le règlement CLP n° 1272/2008. Un rapport (référence INERIS-DRC11-118157-06170A) expliquant en détail les hypothèses réalisées pour le développement de cet outil est disponible auprès de Flore Rebischung.
PRINCIPE
Cet outil repose sur une démarche en trois étapes : - définition du déchet ; - compte-tenu des informations disponibles sur le déchet et de la base de données minéralogique fournie, définition des minéraux potentiellement présents dans le déchet ; - spéciation des minéraux. A chacune de ces étapes correspond un onglet du document. Les informations relatives à chacune de ces étapes sont précisées ci-dessous. Des informations complémentaires sont également disponibles dans le rapport cité plus haut. Etape 1 : DEFINITION DU DECHET La feuille "Déchet" permet d'entrer dans l'outil de calcul les données relatives au déchet dont on veut connaître une composition minéralogique potentielle. Il est possible de laisser des éléments non-remplis (colonne C). Cependant, certaines indications sont indispensables pour la suite du calcul : le potentiel Eh et le pH du déchet (à renseigner en G2 et I2) et les unités (colonne D) des valeurs indiquées en colonne C. Les unités sont prédéfinies et doivent donc respecter les propositions faites dans le menu déroulant. Une fois les données sur le déchet renseignées, vous pouvez passer à l'étape suivante en cliquant sur le bouton "Valider les données". Attention, le bouton "Effacer les données déchet" effacera les données que vous aurez rentré dans cet onglet, mais également l'ensemble des calculs réalisés sur la base de ces informations (présélection, spéciation...). Bouton d'accès à la feuille associée à l'étape 1 Accéder à la feuille Déchet

3.3 SAISIE DES INFORMATIONS RELATIVES AU DECHET

La première étape, dans l'outil de calcul consiste à rentrer les informations relatives au déchet. Ces données doivent être indiquées dans la feuille nommée « Déchet », accessible depuis la page d'accueil, comme indiqué plus haut.

Les champs en jaune sont ceux pour lesquels une saisie est obligatoire :

- le nom du déchet est limité à 255 caractères ;
- le pE doit être compris entre -10 et 10 ;
- le pH doit être compris entre 0 et 14 ;
- la nature du déchet (« solide » ou « liquide ») doit être précisée ; cette information est basée sur le protocole d'analyse appliqué au déchet, et conditionne les unités des différents éléments ;
- les éléments totaux pour lesquels aucune valeur n'est indiquée sont considérés comme étant absents dans le déchet ; si le résultat des analyses indique des éléments ont été détectés à des concentrations inférieures aux limites de quantification, il est conseillé d'indiquer ces limites de quantification dans l'outil ;
- les anions pour lesquels aucune valeur n'est indiquée sont considérés comme étant en excès dans le déchet ; si l'utilisateur a la certitude qu'un anion n'est pas présent, il faut alors indiquer la valeur zéro dans la case correspondante ;
- pour tous ces éléments, la saisie d'une unité parmi les choix proposés est obligatoire.

Une fois tous ces champs renseignés, l'utilisateur peut passer à l'étape suivante en cliquant sur le bouton 1 : « valider les données ».

Le bouton « Effacer les données déchet et l'ensemble des résultats » remet à jour l'outil : toutes les informations rentrées par l'utilisateur, et les éventuels résultats de calcul ayant été accomplis sont effacés.

Nom du déchet : *		pE : *		pH : *	
Nature du déchet : *		<< Pour rentrer vos valeurs, vous devez spécifier la nature de votre déchet. La distinction entre solides et liquides est basée sur le protocole d'analyse appliqué.			
* : saisies obligatoires					

		Valeur *	Unité * ⇄	Conversion en mg/kg	Conversion en mol/kg	M (g/mol)
Teneurs en éléments totaux (ICP, ...):	Ag			mg/kg	mol/kg	107,9
	Al			mg/kg	mol/kg	27,0
	As			mg/kg	mol/kg	74,9
	B			mg/kg	mol/kg	10,8
	Ba			mg/kg	mol/kg	137,3
	Be			mg/kg	mol/kg	9,0
	Ca			mg/kg	mol/kg	40,1
	Cd			mg/kg	mol/kg	112,4
	Co			mg/kg	mol/kg	58,9
	Cr III			mg/kg	mol/kg	52,0
	Cr VI			mg/kg	mol/kg	52,0
	Cu			mg/kg	mol/kg	63,5
	Fe			mg/kg	mol/kg	55,8
	Hg			mg/kg	mol/kg	200,6
	K			mg/kg	mol/kg	39,1
	Li			mg/kg	mol/kg	6,9
	Mg			mg/kg	mol/kg	24,3
	Mn			mg/kg	mol/kg	54,9
	Mo			mg/kg	mol/kg	95,9
	Na			mg/kg	mol/kg	23,0
	Ni			mg/kg	mol/kg	58,7
	P			mg/kg	mol/kg	31,0
	Pb			mg/kg	mol/kg	207,2
	S			mg/kg	mol/kg	32,1
	Sb			mg/kg	mol/kg	121,6
	Se			mg/kg	mol/kg	79,0
	Si			mg/kg	mol/kg	28,1
	Sn			mg/kg	mol/kg	118,7
	Sr			mg/kg	mol/kg	87,5
	Tl			mg/kg	mol/kg	204,4
U			mg/kg	mol/kg	238,0	
V			mg/kg	mol/kg	50,9	
Zn			mg/kg	mol/kg	65,4	

				Conversion en mg/kg	Conversion en mol/kg	M (g/mol)
Teneurs en anions :	Br-			mg/kg	mol/kg	79,9
	Cl-			mg/kg	mol/kg	35,5
	CN- libres			mg/kg	mol/kg	26,0
	CN- complexés			mg/kg	mol/kg	26,0
	F-			mg/kg	mol/kg	19,0
	I-			mg/kg	mol/kg	126,9

① Valider les données

Effacer les données déchet et l'ensemble des résultats

3.4 SÉLECTION DES MINÉRAUX

Une fois les données déchet indiquées et validées dans la feuille « Déchet », l'outil bascule sur la feuille « Sélection », dans laquelle deux champs sont à renseigner (cases en jaune sur l'image ci-dessous) :

- le critère d'étude permettant d'établir la hiérarchisation des substances, à savoir T ou N (il est rappelé que dans le cadre d'un classement SEVESO, les deux classements des déchets selon les dangers pour la santé humaine d'une part et pour l'environnement d'autre part sont à réaliser) ;
- la prise en compte ou non des CE₅₀ ; si l'utilisateur fait le choix de retenir des valeurs de CE₅₀ pour certaines substances, il doit les indiquer à l'endroit spécifique, auquel il accède en cliquant sur le bouton associé. Il est rappelé que le choix des valeurs de CE₅₀ relève de la responsabilité de l'exploitant, et que ces valeurs conditionnent le classement des minéraux (les substances pour lesquelles sont indiquées des CE₅₀ sont privilégiées dans la hiérarchisation).

Une fois ces choix effectués, cliquer sur le bouton de validation afin de hiérarchiser la liste des minéraux selon ces critères.

Champs à remplir selon les choix proposés : T/N et oui/non

Sélection des minéraux pertinents

* : saisies obligatoires

Selon quel critère souhaitez-vous classer les substances ? propriétés de danger T (toxicité humaine) propriétés de danger N (danger pour l'environnement) Masquer les rapports stoechiométriques

Souhaitez-vous prendre en compte des valeurs de CE₅₀ pour établir les propriétés de danger N ? oui non Accès à la feuille BdD Minéraux

Bouton de validation des critères Valider les critères de tri

Code CAS	Classement (selon critères choisis)	Nom	Formule	Phrases de risques	CE ₅₀ retenue le cas échéant
1314-84-7	1	Trizinc diphosphide, zinc phosphide	P2Zn3	F, R15/29 T+, R28 R32 N, R50/53	/
10124-43-3	2	Cobalt sulfate	CoSO4	Ca Rc. Cat. 2, R49 Muta. Cat. 3, R68 Rep R. Cat. 2, R60 Xn, R22 R42/43 N, R50/53	/
10141-05-6	3	Cobalt dinitrate	Co(NO3)2	Ca Rc. Cat. 2, R49 Muta. Cat. 3, R68 Rep R. Cat. 2, R60 R42/43 N, R50/53	/

Bouton d'accès à la base de données

Pour faciliter la consultation de cette liste de minéraux, des outils de tri ont été mis en place, notamment sur les colonnes I à AU (ou 9 à 47 selon l'affichage d'Excel). A l'aide de cette fonctionnalité, l'utilisateur peut limiter l'affichage des lignes à celles qui répondent à un critère particulier (sur l'exemple suivant : seuls les minéraux contenant du béryllium sont affichés).

Attention : ces filtres de tri doivent être désactivés pour lancer la présélection.

Le bouton « afficher/masquer les rapports stœchiométriques » permet d'afficher ou masquer les colonnes I à AU, afin d'obtenir un affichage à l'écran plus détaillé ou synthétique, selon les besoins de l'utilisateur.

Les données relatives au déchet sont automatiquement recopiées en bas de page, sous la liste des minéraux. Elles sont nécessaires à l'étape de présélection, lancée par l'utilisateur au moyen du bouton 2, qui se trouve en haut à droite de la feuille.

De même que pour la consultation de la base de données, l'utilisation d'un filtre de tri est recommandée pour faciliter la lecture des résultats de la présélection.

Attention : ces filtres de tri doivent être désactivés pour lancer l'extraction.

Sélection des minéraux pertinents

* : saisies obligatoires

Selon quel critère souhaitez-vous classer les substances ? * propriétés de danger N (danger pour l'environnement) Afficher les rapports stoechiométriques Effacer la sélection de minéraux

Souhaitez-vous prendre en compte des valeurs de CE50 pour établir les propriétés de danger N ? * non : prise en compte des informations du règlement CLP exclusivement Modifier les CE50 (accès BdD Minéraux) ② Présélection ③ Extraction

Code CAS	Classement (selon critères choisis)	Nom	Formule	Phrases de risques	CE50 retenue le cas échéant	Minéral retenu
592-01-8	21	calcium cyanide	Ca(CN) ₂	T+; R28 R32 N; R50/53	/	x
74-90-8	25	hydrogen cyanide; hydrocyanic acid	HCN	F+; R12 T+; R26 N; R50/53	/	x
143-33-9	32	NaCyanide(cubic)	NaCyanide	T+; R26/27/28 R32 N; R50/53	/	x
15096-52-3	115	Cryolite	Na ₃ AlF ₆	T; R48/23/25 Xn; R20/22 N; R51/53	/	x
1333-83-1	136	sodium bifluoride; sodium hydrogen difluoride	NaHF ₂	T; R25 C; R34	/	x
12125-01-8	140	ammonium fluoride	NH ₄ F	T; R23/24/25	/	x
7681-49-4	141	sodium fluoride	NaF	T; R25 Xi; R36/38 R32	/	x
10043-52-4	144	Calcium chloride	CaCl ₂	Xi; R36	/	x
12125-02-9	146	ammonium chloride	NH ₄ Cl	Xn; R22 Xi; R36	/	x
497-19-8	150	sodium carbonate	Na ₂ CO ₃	Xi; R36	/	x
7704-34-9	155	Sulfur	S	Xi; R38	/	x
8011-76-5	258	Superphosphates	PO ₄	/	/	x
7775-27-1	270	Sodium persulfate	Na ₂ SO ₅	/	/	x

Filtre sur les minéraux présélectionnés

Exclusions pressenties :

minéral rare

pH
pE

Sur l'exemple ci-dessus, les résultats de la présélection, et notamment le code couleur présenté au paragraphe 2.6 sont apparents.

Après avoir réalisé la présélection, l'utilisateur doit balayer l'ensemble des minéraux sélectionnés, et valider, au cas par cas, leur présence dans le déchet, en fonction de sa propre connaissance du déchet.

Une fois ce travail réalisé, le bouton 3 « extraction » permet de passer à l'étape suivante : l'extraction des minéraux retenus et la spéciation.

Ces deux étapes de présélection et d'extraction peuvent parfois durer quelques minutes.

3.5 SPECIATION

Sur la feuille de spéciation apparaissent alors les minéraux retenus, ainsi que les caractéristiques du déchet (voir illustration suivante).

L'utilisateur doit alors cliquer sur le bouton de calcul numéroté 4. Sur la ligne de spéciation, initialement vide et située juste en-dessous de la ligne où sont présentées les caractéristiques du déchet (en mol/kg), apparaissent alors des valeurs. Ces valeurs évoluent jusqu'à ce que le résultat final du calcul soit établi. Il s'agit des coefficients α' , α'' , α''' ... (voir partie 2.7) qui évoluent jusqu'à ce que les itérations de calcul soient terminées. Les quantités de minéraux spéciées apparaissent en parallèle dans la colonne AW (ou 49) : « Teneur (mol/kg) », et sont ensuite converties en pourcentage massique dans le déchet, dans la colonne AX (ou 50).

L'ensemble des résultats peut ensuite être exporté vers une feuille formatée à l'aide du bouton 5.

Le temps de calcul peut parfois atteindre quelques minutes.

Button
of export

3.6 RESULTATS

La lisibilité des résultats est favorisée dans la feuille de résultats, en ne faisant apparaître que les minéraux effectivement spéciés, ainsi que les éventuels éléments non-spéciés du déchet (coefficients α''' ... non-nuls).

Sur cette feuille apparaissent également les informations génériques liées au déchet, et renseignées dans la feuille « Déchet » : nom, pH, pE, ainsi que le critère d'étude choisi.

INFORMATIONS GENERIQUES				
Nom du déchet :	test			
pE :	2			
pH :	7			
Nature :	liquide			
Critère de danger privilégié :	T			
Prise en compte des CE50 :	non			
SPECIATION				
CAS	Nom	Formule	% massique	Valeur de CE50 utilisée le cas échéant
592-01-8	Calcium cyanide	Ca(CN)2	4,59	/
10294-34-5	Boron trichloride	BCl3	10,85	/
14977-61-8	Chromyl dichloride; chromic oxychloride	Cl2CrO2	0,30	/
7429-90-5	Aluminium powder (pyrophoric)	Al	0,20	/
ELEMENTS NON-SPECIES				
Elément	Quantité non-spéciée (mol/kg)	Masse molaire	Pourcentage massique non-spécié	
Aucun				

3.7 MODIFICATION DE LA BASE DE DONNEES

La base de données minéralogiques est accessible depuis la feuille « Sélection » en cliquant sur le bouton « Accès à la feuille BdD Minéraux », ou bien simplement en cliquant sur l'onglet « BdD Minéraux » en bas du classeur Excel.

L'ensemble des données de la base est modifiable, à l'exception des trois lignes d'en-tête et des colonnes B (2) et EI (139) à FN (170), dans lesquelles sont indiquées des formules automatiques de calcul des seuils de classement.

Les données relatives aux minéraux déjà inclus dans la base de données sont directement modifiables par saisie dans les cases appropriées.

Pour ajouter ou supprimer un minéral de la liste, utiliser les boutons prévus à cet effet sur la ligne 2.

A tout moment, il est possible de revenir à la base de données initiale à l'aide du bouton « Réinitialiser la base de données ».

Enfin, les colonnes G et H (7 et 8) relatives aux phrases de risques et limites de concentrations spécifiques ont simplement un rôle d'affichage. Il est nécessaire de reporter manuellement dans les colonnes BH à CS (60 à 97) et CU à EG (99 à 137) les informations correspondantes afin qu'elles soient prises en compte dans les calculs.

Un commentaire placé en B1 rappelle brièvement ces règles.

3.8 QUELQUES CONSEILS D'UTILISATION

Plusieurs feuilles de l'outil présentent un nombre de colonnes et de lignes conséquent. Il est donc recommandé de visualiser la feuille de calcul en maximisant l'affichage à l'écran. Par ailleurs, afin de faciliter la navigation, l'option « figer les volets » d'Excel peut être mise en place à partir des cellules suivantes :

- A8 pour la feuille « Déchet » ;
- F10 ou I10 pour la feuille « Sélection » ;
- H7 ou J7 pour la feuille « Spéciation » ;
- si la taille de l'écran le permet, H4 au lieu de F4 pour la feuille « BdD Minéraux ».

Attention : sur Excel 97, l'action de figer les volets empêche par la suite de visualiser les propositions pour les cellules à contenu restreint (par exemple la cellule E5 de la feuille sélection).

Sur la feuille de résultats, les pourcentages massiques apparaissent par défaut sous un format de nombre restreint à deux chiffres après la virgule. Pour les minéraux dont la concentration serait strictement inférieure à 0,01 %, le résultat apparent est alors « 0,00 ». Dans ce cas, il est recommandé de modifier l'affichage (clic droit sur la cellule/Format de cellule/Nombre) pour éviter les confusions.

4. ANNEXES

LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Règles de classement définies par l'arrêté du 09/11/2004	5 A4

ANNEXE 1 - REGLES DE CLASSEMENT D'UN MELANGE

L'annexe 2 du « Guide méthodologique pour l'évaluation du classement des installations de transit / tri / regroupement ou de traitement de déchets contenant des substances ou préparations dangereuses éligibles au régime d'autorisation avec servitudes (AS) ou au régime d'autorisation « SEVESO – Seuil bas » du 10 janvier 2011 définit les règles de classement des déchets une fois leur composition connue.

Cette annexe fait référence à l'arrêté du 09/11/2004 « définissant les critères de classification et les conditions d'étiquetage et d'emballage des préparations dangereuses et transposant la directive 1999/45/CE du Parlement européen et du Conseil du 31 mai 1999, concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives relatives à la classification, à l'emballage et à l'étiquetage des préparations dangereuses. » (NOR: SOCT0412153A) (version mise à jour consultable sur : http://www.ineris.fr/aida/?q=consult_doc/consultation/2.250.190.28.8.1767).

Cet arrêté fait lui-même référence à l'arrêté du 20/04/94 « relatif à la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances » (NOR : TEFT9400404A) (version mise à jour consultable sur http://www.ineris.fr/aida/?q=consult_doc/consultation/2.250.190.28.8.2413).

Les textes en italique ci-dessous sont extraits de l'arrêté du 09/11/2004. Les paragraphes entre crochets sont des commentaires en vue de faciliter la compréhension de ces textes. Les substances gazeuses non mesurées dans le protocole d'analyse ne sont pas prises en compte.

Extraits de l'arrêté du 09/11/2004

Annexe II : Méthodes pour l'évaluation des dangers pour la santé

Partie A : Méthode d'évaluation des dangers pour la santé

Les préparations suivantes sont classées comme très toxiques

Sur la base de leurs effets aigus létaux et affectées du symbole « T+ », de l'indication de danger « très toxique » et des phrases de risque R 26, R 27 ou R 28 :

1.1.1. Les préparations contenant une ou plusieurs substances classées comme très toxiques qui produisent de tels effets à une concentration individuelle égale ou supérieure :

Soit à celle fixée à l'annexe VI, partie 3, du règlement (CE) n° 1272/2008 " pour la ou les substances considérées ;

[Illustration : extrait de l'annexe VI partie 3, Table 3.2 du règlement cité, dit règlement CLP)

Index No	Chemical name	EC No	CAS No	Classification	Labelling	Concentration Limits
006-005-00-4	thiram (ISO) ; tetramethylthiuram disulphide	205-286-2	137-26-8	Xn ; R20/22-48/22 Xi ; R36/38 R43 N ; R50-53	R : 20/22-36/38-43-48/22-50/53 S : (2-)26-36/37-60-61	N ; R50-53 : C ≥ 2,5 % N ; R51-53 : 0,25 % ≤ C < 2,5 % R52-53 : 0,025 % ≤ C < 0,25 %
007-010-00-4	sodium nitrite	231-555-9	7632-00-0	O ; R8 T ; R25 N ; R50	R : 8-25-50 S : (1/2-)45-61	T ; R25 : C ≥ 5 % Xn ; R22 : 1 % ≤ C < 5 %

]

Soit à celle fixée au point 1 de [la partie B de la présente annexe](#) (tableau I ou I A) lorsque la ou les substances ne figurent pas à l'annexe VI, partie 3, du règlement (CE) n° 1272/2008 " ou qu'elles y figurent sans limites de concentration ;

Tableau I

CLASSIFICATION DE LA SUBSTANCE	CLASSIFICATION DE LA PRÉPARATION		
	T ⁺	T	X _n
T ⁺ et R 26, R 27, R 28	Concentration >= 7 %	1 % <= concentration < 7 %	0,1 % <= concentration < 1 %
T et R 23, R 24, R 25		Concentration >= 25 %	3 % <= concentration < 25 %
X _n et R 20, R 21, R 22			Concentration >= 25 %

[Le Tableau I A concerne les préparations gazeuses et n'est donc pas applicable.]

1.1.2. Les préparations contenant plusieurs substances classées comme très toxiques à une concentration individuelle inférieure aux limites spécifiées au point 1.1.1 a ou b lorsque :

$$\sum \left(\frac{P_{T+}}{L_{T+}} \right) \geq 1$$

où :

P_{T+} est le pourcentage en poids ou en volume de chaque substance très toxique contenue dans la préparation ;

L_{T+} est la limite très toxique fixée pour chaque substance très toxique, exprimée en pourcentage en poids ou en volume.

1.2. Sur la base de leurs effets irréversibles non létaux après une seule exposition et affectées du symbole « T⁺ », de l'indication de danger « très toxique » et des phrases de risque R 39/voie d'exposition :

Les préparations contenant au moins une substance dangereuse produisant de tels effets à une concentration individuelle égale ou supérieure :

Soit à celle fixée à l'annexe VI, partie 3, du règlement (CE) n° 1272/2008 " pour la ou les substances considérées ;

Soit à celle fixée au point 2 de [la partie B de la présente annexe](#) (tableau II ou II A) lorsque la ou les substances ne figurent pas à l'annexe VI, partie 3, du règlement (CE) n° 1272/2008 " ou qu'elles y figurent sans limites de concentration.

Tableau II

CLASSIFICATION DE LA SUBSTANCE	CLASSIFICATION DE LA PRÉPARATION		
	T ⁺	T	X _n
T ⁺ et R 39/voie d'exposition	Concentration >= 10 % R 39 (*) obligatoire	1% <= concentration < 10 % R 39 (*) obligatoire	0,1 % <= concentration < 1 % R 68 (*) obligatoire
T et R 39/voie d'exposition		Concentration >= 10 % R 39 (*) obligatoire	1 % <= concentration < 10 % R 68 (*) obligatoire
X _n et R 68/voie d'exposition			Concentration >= 10 % R 68 (*) obligatoire

(*) Pour indiquer la voie d'administration/exposition (voie d'exposition), on utilisera les phrases de risque combinées figurant aux points 3.2.1, 3.2.2 et 3.2.3 de [l'annexe VI de l'arrêté du 20 avril 1994](#) modifié

[Note : T⁺ et R 39/voie d'exposition = T⁺ R39/26 et/ou 27 et/ou 28

T et R 39/voie d'exposition = T R39/23 et/ou 24 et/ou 25]

[Le Tableau II A concerne les préparations gazeuses et n'est donc pas applicable.]

2. Les préparations suivantes sont classées comme toxiques

2.1. Sur la base de leurs effets létaux aigus et affectées du symbole « T », de l'indication de danger « toxique », et des phrases de risque R 23, R 24 ou R 25 :

2.1.1. Les préparations contenant une ou plusieurs substances classées comme très toxiques ou toxiques qui produisent de tels effets à une concentration individuelle égale ou supérieure :

Soit à celle fixée à l'annexe VI, partie 3, du règlement (CE) n° 1272/2008 " pour la ou les substances considérées ;

Soit à celle fixée au point 1 de [la partie B de la présente annexe](#) (tableau I ou I A) lorsque la ou les substances ne figurent pas à l'annexe VI, partie 3, du règlement (CE) n° 1272/2008 " ou qu'elles y figurent sans limites de concentration ;

2.1.2. Les préparations contenant plusieurs substances classées comme très toxiques ou toxiques à une concentration individuelle inférieure aux limites spécifiées au point 2.1.1 a ou b lorsque :

$$\sum \left(\frac{P_{T+}}{L_{T+}} + \frac{P_T}{L_T} \right) \geq 1$$

où :

P_{T+} est le pourcentage en poids ou en volume de chaque substance très toxique contenue dans la préparation ;

P_T est le pourcentage en poids ou en volume de chaque substance toxique contenue dans la préparation ;

L_T est la limite toxique respective fixée pour chaque substance très toxique ou toxique, exprimée en pourcentage en poids ou en volume.

2.2. Sur la base de leurs effets irréversibles non létaux après une seule exposition et affectées du symbole « T », de l'indication de danger « toxique » et des phrases de risque R. 39/voie d'exposition :

Les préparations contenant une ou plusieurs substances dangereuses classées comme très toxiques ou toxiques qui produisent de tels effets à une concentration individuelle égale ou supérieure :

Soit à celle fixée à l'annexe VI, partie 3, du règlement (CE) n° 1272/2008 " pour la ou les substances considérées ;

Soit à celle fixée au point 2 de [la partie B](#) de cette annexe (tableau II ou II A) lorsque la ou les substances ne figurent pas à l'annexe VI, partie 3, du règlement (CE) n° 1272/2008 " ou qu'elles y figurent sans limites de concentration.

2.3. Sur la base de leurs effets à long terme et affectées du symbole « T », de l'indication de danger « toxique » et des phrases de risque R 48/voie d'exposition :

Les préparations contenant une ou plusieurs substances dangereuses produisant de tels effets pour une concentration individuelle égale ou supérieure :

Soit à celle fixée à l'annexe VI, partie 3, du règlement (CE) n° 1272/2008 " pour la ou les substances considérées ;

Soit à celle fixée au point 3 de [la partie B](#) de la présente annexe (tableau III ou III A) lorsque la ou les substances ne figurent pas à l'annexe VI, partie 3, du règlement (CE) n° 1272/2008 " ou qu'elles y figurent sans limites de concentration.

Tableau III

CLASSIFICATION DE LA SUBSTANCE	DE	LA	CLASSIFICATION DE LA PRÉPARATION	
			T	X _n
T et R 48/voie d'exposition			Concentration >= 10 % R 48 (*) obligatoire	1 % <= concentration < 10 % R 48 (*) obligatoire
X _n et R 48/voie d'exposition				Concentration >= 10 % R 48 (*) obligatoire

(*) Pour indiquer la voie d'administration/exposition (voie d'exposition), on utilisera les phrases de risque combinées figurant aux points 3.2.1, 3.2.2 et 3.2.3 de [l'annexe VI de l'arrêté du 20 avril 1994](#) modifié

[Note :

T+ et R 38/voie d'exposition = T+ R 48/23 et/ou 24 et/ou 25]

Annexe III : Méthodes pour l'évaluation des dangers pour l'environnement

Partie A : Méthode d'évaluation des dangers pour l'environnement

a) Environnement aquatique

1. Méthode conventionnelle d'évaluation des dangers pour l'environnement aquatique

La méthode conventionnelle d'évaluation des dangers pour l'environnement aquatique tient compte de tous les dangers qu'une préparation peut représenter pour ce milieu conformément aux spécifications suivantes.

Les préparations énumérées ci-après sont classées comme dangereuses pour l'environnement :

1. Et affectées du symbole « N », de l'indication de danger « dangereux pour l'environnement » et des phrases de risque R 50 et R 53 (R 50-53) :

1.1. Préparations contenant une ou plusieurs substances classées comme dangereuses pour l'environnement et affectées des phrases de risque R 50-53, à des concentrations individuelles égales ou supérieures :

Soit à celle fixée à l'annexe VI, partie 3, du règlement (CE) n° 1272/2008 " pour la ou les substances considérées ;

Soit à celle fixée dans [la partie B](#) de la présente annexe (tableau 1) lorsque la ou les substances ne figurent pas à l'annexe VI, partie 3, du règlement (CE) n° 1272/2008 " ou qu'elles y figurent sans limites de concentration ; (voir ci-dessous)

1.2. Les préparations contenant plusieurs substances classées comme dangereuses pour l'environnement et affectées des phrases de risque R 50-53 à une concentration individuelle inférieure aux limites mentionnées au point 1.1.1 a ou b, mais pour lesquelles :

$$\sum \left(\frac{P_{N, R 50-53}}{L_{N, R 50-53}} \right) \geq 1$$

où :

P_{N, R 50-53} est le pourcentage en poids de chaque substance dangereuse pour l'environnement et affectée des phrases de risque R 50-53 contenue dans la préparation ;

L_{N, R 50-53} est la limite R 50-53 fixée pour chaque substance dangereuse pour l'environnement et affectée des phrases de risque R 50-53, exprimée en pourcentage en poids ;

2. Et sont affectées du symbole « N », de l'indication de danger « dangereux pour l'environnement » et des phrases de risque R 51 et R 53 (R 51-53), à moins que la préparation ne soit déjà classée conformément aux dispositions du point 1.1 :

2.1. Les préparations contenant une ou plusieurs substances classées comme dangereuses pour l'environnement et affectées des phrases de risque R 50-53 ou R 51-53 pour une concentration individuelle égale ou supérieure :

Soit à celle fixée à l'annexe VI, partie 3, du règlement (CE) n° 1272/2008 " pour la ou les substances considérées ;

Soit à celle fixée dans [la partie B](#) de la présente annexe (tableau 1) lorsque la ou les substances ne figurent pas à l'annexe VI, partie 3, du règlement (CE) n° 1272/2008 " ou y figurent sans limites de concentration ;

2.2. Les préparations contenant plusieurs substances classées comme dangereuses pour l'environnement et affectées des phrases de risque R 50-53 ou R 51-53 à une concentration individuelle inférieure aux limites mentionnées au point 1.2.1 a ou b, mais pour lesquelles :

$$\sum \left(\frac{P_{N, R 50-53}}{L_{N, R 50-53}} + \frac{P_{N, R 51-53}}{L_{N, R 51-53}} \right) \geq 1$$

où :

P_{N, R 50-53} est le pourcentage en poids de chaque substance dangereuse pour l'environnement et affectée des phrases de risque R 50-53 contenue dans la préparation ;

P_{N, R 51-53} est le pourcentage en poids de chaque substance dangereuse pour l'environnement et affectée des phrases de risque R 51-53 contenue dans la préparation ;

$L_{N,R\ 51-53}$ est la limite R 51-53 respective fixée pour chaque substance dangereuse pour l'environnement et affectée des phrases de risque R 50-53 ou R 51-53, exprimée en pourcentage en poids ;

4. Et sont affectées du symbole « N », de l'indication de danger « dangereux pour l'environnement » et de la phrase de risque R 50, à moins que la préparation ne soit déjà classée conformément aux dispositions du point I.1 :

4.1. Les préparations contenant une ou plusieurs substances classées comme dangereuses pour l'environnement et affectées de la phrase de risque R 50 pour une concentration individuelle égale ou supérieure :
Soit à celle fixée à l'annexe VI, partie 3, du règlement (CE) n° 1272/2008 " pour la ou les substances considérées ;
Soit à celle fixée dans la partie B de la présente annexe (tableau 2) lorsque la ou les substances ne figurent pas à l'annexe VI, partie 3, du règlement (CE) n° 1272/2008 " ou y figurent sans limites de concentration ;

4.2. Les préparations contenant plusieurs substances classées comme dangereuses pour l'environnement et affectées de la phrase de risque R 50 pour une concentration individuelle inférieure aux limites mentionnées au point I.4.1 a ou b, mais pour lesquelles :

$$\sum \left(\frac{P_{N,R\ 50}}{L_{N,R\ 50}} \right) \geq 1$$

où :

$P_{N,R\ 50}$ est le pourcentage en poids de chaque substance dangereuse pour l'environnement et affectée de la phrase de risque R 50 contenue dans la préparation ;

$L_{N,R\ 50}$ est la limite R 50 fixée pour chaque substance dangereuse pour l'environnement et affectée de la phrase de risque R 50, exprimée en pourcentage en poids ;

4.3. Les préparations contenant plusieurs substances classées comme dangereuses pour l'environnement et affectées de la phrase de risque R 50 ne répondant pas aux critères mentionnés aux points I.4.1 ou I.4.2 et contenant une ou plusieurs substances classées comme dangereuses pour l'environnement et affectées des phrases de risque R 50-53 pour lesquelles :

$$\sum \left(\frac{P_{N,R\ 50-53}}{L_{N,R\ 50-53}} + \frac{P_{R\ 50-53}}{L_{R\ 50-53}} \right) \geq 1$$

où :

$P_{N,R\ 50}$ est le pourcentage en poids de chaque substance dangereuse pour l'environnement et affectée de la phrase de risque R 50 contenue dans la préparation ;

$P_{N,R\ 50-53}$ est le pourcentage en poids de chaque substance dangereuse pour l'environnement et affectée des phrases de risque R 50-53 contenue dans la préparation ;

$L_{N,R\ 50}$ est la limite R 50 fixée pour chaque substance dangereuse pour l'environnement et affectée de la phrase de risque R 50 ou des phrases de risque R 50-53, exprimée en pourcentage en poids.

Partie B : Limites de concentration à appliquer lors de l'évaluation des dangers pour l'environnement

I. Pour l'environnement aquatique

Les limites de concentration fixées dans les tableaux suivants et exprimées en pourcentage poids/poids déterminent la classification de la préparation en fonction de la concentration individuelle de la ou des substances présentes, dont la classification est aussi indiquée.

Tableau 1 : Toxicité aquatique aiguë et effets néfastes à long terme

Tableau 1 a Toxicité aquatique aiguë et effets néfastes à long terme

CLASSIFICATION de la substance	CLASSIFICATION DE LA PRÉPARATION		
	N, R 50-53	N, R 51-53	R 52-53
N, R 50-53	Voir le tableau 1b	Voir le tableau 1b	Voir le tableau 1b
N, R 51-53		$C_n \geq 25 \%$	$2,5 \% \leq C_n < 25 \%$
R 52-53			$C_n \geq 25 \%$

Pour les préparations contenant une substance classée N, R 50-53, il y a lieu d'appliquer les limites de concentration et la classification qui en résulte comme indiqué au tableau 1b.

Tableau 1 b : Toxicité aquatique aiguë et effets néfastes à long terme des substances qui sont très toxiques pour l'environnement aquatique

VALEUR CL_{50} ou CE_{50} [$CL(E)_{50}$] d'une substance classée N, R 50-53 (mg/l)	CLASSIFICATION DE LA PRÉPARATION		
	N, R 50-53	N, R 51-53	R 52-53
$0,1 < CL(E)_{50} \leq 1$	$C_n \geq 25 \%$	$2,5 \% \leq C_n < 25 \%$	$0,25 \leq C_n < 2,5 \%$
$0,01 < CL(E)_{50} \leq 0,1$	$C_n \geq 2,5 \%$	$0,25 \% \leq C_n < 2,5 \%$	$0,025 \% \leq C_n < 0,25 \%$
$0,001 < CL(E)_{50} \leq 0,01$	$C_n \geq 0,25 \%$	$0,025 \% \leq C_n < 0,25 \%$	$0,0025 \% \leq C_n < 0,025 \%$
$0,0001 < CL(E)_{50} \leq 0,001$	$C_n \geq 0,025 \%$	$0,0025 \% \leq C_n < 0,025 \%$	$0,00025 \% \leq C_n < 0,0025 \%$
$0,00001 < CL(E)_{50} \leq 0,0001$	$C_n \geq 0,0025 \%$	$0,00025 \% \leq C_n < 0,0025 \%$	$0,000025 \% \leq C_n < 0,00025 \%$

Pour les préparations contenant des substances de valeur CL_{50} ou CE_{50} inférieure à 0,00001 mg/l, les limites de concentration correspondantes sont calculées en conséquence (à des intervalles de facteur 10).

[Note : Mode d'emploi : Si la CL(E)50 est comprise entre 0,1 et 1 mg/l, si la concentration ≥ 25 %, le mélange est classé N R 50-53 ; si la concentration est comprise entre 2,5 % et 25 %, le mélange est classé N R 51-53 ; si la concentration est $\leq 2,5$ %, le mélange est classé R52-53, c'est-à-dire non classé dangereux ; et ainsi de suite proportionnellement pour les CE50 inférieures à 0.1 mg/l selon le tableau 1 b ci-dessus)]

Tableau 2 : Toxicité aquatique aiguë

VALEUR CL_{50} ou CE_{50} [$CL(E)_{50}$] d'une substance classée N, R 50 ou N, R 50-53 (mg/l)	CLASSIFICATION DE LA PRÉPARATION N, R 50
$0,1 < CL(E)_{50} \leq 1$	$C_n \geq 25$ %
$0,01 < CL(E)_{50} \leq 0,1$	$C_n \geq 2,5$ %
$0,001 < CL(E)_{50} \leq 0,01$	$C_n \geq 0,25$ %
$0,0001 < CL(E)_{50} \leq 0,001$	$C_n \geq 0,025$ %
$0,00001 < CL(E)_{50} \leq 0,0001$	$C_n \geq 0,0025$ %
Pour les préparations contenant des substances de valeur CL_{50} ou CE_{50} inférieure à 0,00001 mg/l, les limites de concentration correspondantes sont calculées en conséquence (à des intervalles de facteur 10).	